AKUSTISCHE KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN MOLYBDÄN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eberhard Fischer
aus Glogau

Berlin 1976

AKUSTISCHE KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN MOLYBDÄN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eberhard Fischer
aus Glogau

Berlin 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

2. Referent: Prof. Dr. K.D. Schotte

Tag der mündlichen Prüfung: 2. 9. 1976

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE 1 B) (ehem. III. Physikalische Institut) der Freien Universität Berlin durchgeführt. Herrn Prof. Dr. S. Wilking danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretischer Teil	4
2.1.	Akustische Kernresonanzprozesse	4
2.1.1.	Dipol-NAR	4
2.1.2.	Quadrupol-NAR	5
2.2.	Akustische Suszeptibilität	6
2.2.1.	Dipolsuszeptibilität	10
2.2.2.	Quadrupolsuszeptibilität	12
2.2.3.	Suszeptibilität des Interferenzterms	13
2.2.4.	Alpher-Rubin-Effekt	14
2.2.5.	Zusammenfassung	15
2.3.	Impedanz	15
2.4.	Winkelabhängigkeit der NAR-Suszeptibilität	16
2.4.1.	Quadrupolsuszeptiblität	16
2.4.1.1.	Übergänge $\|\Delta m\| = 1$	17
2.4.1.2.	Übergänge $\|\Delta m\| = 2$	18
2.4.2.	Dipolsuszeptibilität	19
2.5.	S-Tensor	20

Seite

3. Experimenteller Teil 24

3.1. Magnetfeld 24

3.2. Probenhalterung 24

3.3. Probenpräparation 27

3.4. NAR-Detektoren 28

3.4.1. Differentialbrücke 28

3.4.2. Reflexionsfaktormeßbrücke 31

3.5. NAR-Brückenspektrometer 34

3.5.1. Feldeinstellung 34

3.5.2. NAR-Nachweis 34

3.5.3. Frequenzregelung 37

4. Meßprinzip 38

4.1. Bestimmung von $(S_{11} - S_{12}) / S_{44}$ 38

4.2. Separation von Dipol- und Quadrupolanteil 39

4.3. Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten 39

4.4. Bestimmung von ß 39

Seite

5. Meßergebnisse 40

5.1. Alpher-Rubin-Effekt in Molybdän 40

5.1.1. Winkelabhängigkeit der Resonatorfrequenz 40

5.1.2. Winkelabhängigkeit der Grunddämpfung 42

5.1.3. Winkelabhängigkeit der Resonatorgüte 45

5.2. NAR-Messungen 48

5.2.1. Sättigungsverhalten 48

5.2.2. Winkelabhängigkeiten der Signalintensität 49

5.2.2.1. Übergänge $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo 49

5.2.2.2. Übergänge $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo 51

5.2.2.3. Übergänge $|\Delta m| = 1$ von ^{95}Mo 54

5.2.3. Linienformanalyse 55

5.3. Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten 60

6. Auswertung und Diskussion der S-Tensorergebnisse 62

6.1. Auswertung 62

6.1.1. Quadrupolmoment 62

6.1.2. Absolutwerte der S-Tensorkomponenten 65

6.1.3. Gitterbeitrag 65

6.1.4. Leitungselektronenbeitrag 66

6.1.5. Werte von Nb und Ta 67

6.2. Diskussion 69

Seite

7. Zusammenfassung 75

ANHANG

A. Transformation des Feldgradiententensors 78

A.1. Transformation in das Hauptachsensystem des Straintensors 78

A.1.1. Transformation des Feldgradiententensors 78

A.1.2. Akustische Energie 80

A.2. Transformation des Feldgradiententensors in das Magnetsystem 81

B. Nachweis 84

B.1. Reflexionsfaktormeßbrücke 84

B.1.1. Berechnung der Ausgangsspannung 84

B.1.2. Transformation der Resonatorimpedanz 85

B.2. Funktionselemente des NAR-Spektrometers 87

Literaturverzeichnis 89

1. EINLEITUNG

Bei der Untersuchung bestimmter Problemstellungen hat sich die akustische Kernspinresonanz (NAR) [1)2)] als Ergänzung zur konventionellen magnetischen Kernspinresonanz (NMR) bewährt. Bei der NMR wird die Energieabsorption des Kernspinsystems aus einem außerhalb der Probe erzeugten hochfrequenten Magnetfeld nachgewiesen. Bei der NAR kann die Resonanzabsorption der Energie aus einem an der Oberfläche der Probe angeregten hochfrequenten Schallfeld beobachtet werden.

Bei der Untersuchung an kompakten Metallproben zeigt sich einer der Vorteile der NAR. Das Schallfeld kann sich im gesamten Probenvolumen ausbreiten, während das hochfrequente Magnetfeld nur in Probenbereiche innerhalb der Skintiefe eindringt. Zusätzlich liefert die NAR auch in kubischen Kristallen direkte Informationen über die Quadrupolwechselwirkung, die mit der NMR nur indirekt aus Linienform und Linienbreite gewonnen werden können.

Zwei Wechselwirkungen sind bisher zwischen Kernspinsystem und Schallfeld in Metallen bekannt, die Kernspinübergänge induzieren können:

Dipol-NAR
Einerseits kann die über das Elektronensystem gekoppelte Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments der Kerne mit dem Schallfeld zu Übergängen $|\Delta m| = 1$ führen. Dieser Effekt ist bisher in Metalleinkristallen einiger reiner Elemente
^{27}Al [3)-5)], ^{63}Cu und ^{65}Cu [7)], ^{93}Nb [8)-10)], ^{51}V [11)12)], ^{207}Pb [13)]
sowie einiger Legierungen
^{27}Al in Aluminium-Zink [14)], ^{63}Cu in Kupfer-Mangan [15)], ^{51}V in Vanadium-Silizium [17)18)] und ^{1}H in Tantal-Wasserstoff [16)]
und in einem flüssigen Metall
^{69}Ga und ^{71}Ga in flüssigem Gallium [19)]
nachgewiesen worden.

Quadrupol-NAR

Andererseits kann die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments der Kerne mit dem durch das Schallfeld erzeugten dynamischen elektrischen Feldgradienten (DEFG) auch zu Kernspinübergängen ($|\Delta m| = 1$ und auch $|\Delta m| = 2$) führen. Diese Quadrupol-NAR ist bisher in Metalleinkristallen einiger reiner Elemente

^{27}Al [20], ^{93}Nb [8][10], ^{185}Re und ^{187}Re [21], ^{181}Ta [22]-[25]

sowie an

^{181}Ta in Tantal-Wasserstoff [26]-[28]

beobachtet worden. Bei bekanntem Quadrupolmoment kann der DEFG-Tensor bzw. der Tensor der Kernspinphononkopplung (im weiteren kurz mit S-Tensor bezeichnet) bestimmt werden. Bisher sind mit Hilfe der NAR die Komponenten des S-Tensors in Alkali-Halogeniden [49], in III-V-Halbleitern [50] und in Metallen [10][20][25] ermittelt worden.

In der Literatur sind zur theoretischen Beschreibung der Dipol-NAR [29]-[33] Konzepte entwickelt worden, die sich wesentlich von dem der Quadrupol-NAR [2],[34]-[37],[46] unterscheiden. In Metallen werden Übergänge $|\Delta m| = 1$ im allgemeinen durch Dipol- und Quadrupolwechselwirkung simultan und kohärent induziert, was in Aluminium- und Niobeinkristallen bereits nachgewiesen wurde. Mit den zitierten Theorien ist es dann nicht möglich, die unter diesen Bedingungen vom Schallfeld an die Probe abgegebene Leistung zu berechnen.

Der Nachweis akustischer Kernspinresonanz erfordert eine hohe Spektrometerempfindlichkeit sowie eine geeignete Probenpräparation. Drei Spektrometermethoden sind bisher entwickelt worden:

a) Marginal-Oszillator-Methode [1][34]
b) Brückenmethode [38]
c) Transmissionsmethode [39]-[41].

Die spezifischen Vor- und Nachteile dieser drei Detektionsarten sind bereits ausführlich diskutiert worden [42].

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals über den erfolgreichen Nachweis akustischer Kernspinresonanz an ^{95}Mo und ^{97}Mo berichtet. Die Untersuchungen wurden wegen des relativ kleinen

gyromagnetischen Verhältnisses beider Kerne im Hochfeld (etwa 74 kG) vorgenommen. Zwar war bei ^{95}Mo nur die Dipolwechselwirkung zu beobachten, jedoch konnte bei ^{97}Mo auch die Quadrupolwechselwirkung nachgewiesen werden. Daher ist die Bestimmung der Komponenten des DEFG-Tensors bzw. des S-Tensors von Molybdän möglich. Das dazu erforderliche Meßprinzip wird in Abschnitt 4. vorgestellt. Dabei wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Bestimmungsmethode dargestellt, die den gleichzeitig nachweisbaren Dipolübergang ausnutzt. Die theoretischen Grundlagen sind im Abschnitt 2. zusammengefaßt, wo im Rahmen der linearen Theorie der generalisierten Suszeptibilität [44)45)] ein allgemeines Konzept für die Beschreibung der NAR dargestellt wird [47)]. Es gestattet auch bei simultaner Anregung der Dipol- und Quadrupol-NAR die Berechnung der vom Schallfeld an die Probe abgegebenen Leistung und die mit der Resonanz verbundene Änderung der elektrischen Impedanz des Systems Probe mit Transducer. In Abschnitt 3. wird die experimentelle Methode beschrieben, d.h. das Spektrometer zum Nachweis akustischer Kernspinübergänge einschließlich einer neuen Brückenmethode, die im Gegensatz zur bisher bekannten [38)] wesentlich höhere Meßfrequenzen zuläßt. Im letzten Teil werden die Meßergebnisse dargestellt und - soweit sie die Quadrupol-NAR betreffen - im Rahmen von Theorien über den elektrischen Feldgradienten [52)-54)] diskutiert.

2. THEORETISCHER TEIL

2.1. Akustische Kernresonanzprozesse

Bei NAR-Experimenten bilden Probe und Transducer einen akustischen Resonator, in dem stehende Schallwellen angeregt werden können. Das Schallfeld kann dann durch das Verschiebungsfeld

$$\vec{u}(\vec{r},t) = \vec{u}(\vec{r})\ f(t) \tag{2.1}$$

beschrieben werden. Das Geschwindigkeitsfeld ist definiert durch

$$\vec{v}(\vec{r},t) = \frac{\partial \vec{u}(\vec{r},t)}{\partial t} = \vec{u}(\vec{r})\ \frac{\partial f(t)}{\partial t} \tag{2.2}$$

das Strainfeld durch

$$\overleftrightarrow{\epsilon}(\vec{r},t) = \overleftrightarrow{\epsilon}(\vec{r})\ f(t) \tag{2.3}$$

mit

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right)$$

Dabei sind $\vec{u}(\vec{r})$ und $\overleftrightarrow{\epsilon}(\vec{r})$ die Amplituden der entsprechenden Felder und f(t) eine gemeinsame dimensionslose harmonische Zeitfunktion.

Das Schallfeld ist die Ursache der beiden in Metallen bisher bekannten akustischen Kernresonanzprozesse: Dipol-NAR und Quadrupol-NAR.

2.1.1. Dipol-NAR

Ein hochfrequentes Schallfeld erzeugt bei Gegenwart eines statischen Magnetfeldes ein elektromagnetisches Feld gleicher Frequenz im Innern des Metalls. Die magnetische Komponente $\vec{b}(\vec{r},t)$ dieses Feldes, die von der Leitfähigkeit σ, dem Magnetfeld $\vec{B}_o$ und dem Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r},t)$ abhängt, kann mit dem magnetischen Dipolmoment der Kerne wechselwirken und Kernspinübergänge induzieren. Der zugeordnete Wechselwirkungsoperator hat die Form

$$h_D(t) = - \int d^3\vec{r}\, \vec{m}(\vec{r})\, \vec{b}(\vec{r},t) \qquad (2.4)$$

worin $\vec{m}(\vec{r})$ der Operator der Kernspinmagnetisierung ist.

2.1.2. Quadrupol-NAR

Neben dem Feld $\vec{b}(\vec{r},t)$ erzeugt das Schallfeld einen dynamischen elektrischen Feldgradienten $\overleftrightarrow{V}(\vec{r},t)$.

Besitzen die betrachteten Kerne ein Quadrupolmoment, so können Kernspinübergänge induziert werden. Der zugeordnete Wechselwirkungsoperator hat dann die Form

$$h_Q(t) = \int d^3\vec{r}\, \overleftrightarrow{q}(\vec{r}) : \overleftrightarrow{V}(\vec{r},t) \qquad (2.5)$$

wobei $\overleftrightarrow{q}(\vec{r})$ die Kernquadrupoltensordichte ist.

Für hinreichend kleine Amplituden des Strainfeldes können die Komponenten des dynamischen elektrischen Feldgradienten mit den Strainkomponenten durch den Ansatz

$$V_{ij}(\vec{r},t) = \sum_{kl} S_{ijkl}\, \epsilon_{kl}(\vec{r},t) \qquad (2.6)$$

linear und phasengleich verknüpft werden. Diese Gleichung definiert den S-Tensor. Seine Komponenten S_{ijkl} können auch in Metallen in guter Näherung als zeitkonstant angenommen werden [64]. Die Intensität der Quadrupol-NAR hängt von den S-Tensorkomponenten ab. Bei bekanntem Quadrupolmoment erlaubt die Quadrupol-NAR die Bestimmung der Beträge der S-Tensorkomponenten.

Die magnetische Dipolwechselwirkung (2.4) führt zu Übergängen $|\Delta m| = 1$, die elektrische Quadrupolwechselwirkung (2.5) dagegen auch zu Übergängen $|\Delta m| = 2$.

2.2. Akustische Suszeptibilität

Die folgenden Betrachtungen gehen zunächst von dem Hamiltonoperator

$$H = H_o + h(t) = H_o + \sum_\alpha h_\alpha(t) \tag{2.7}$$

mit $\alpha = D,Q$ aus. H_o beschreibt die Zeemanenergie der Kernspins *), die oben betrachteten Wechselwirkungen $h_\alpha(t)$ gegeben durch (2.4) und (2.5) sind die Störoperatoren. Bei beiden Wechselwirkungsoperatoren kann eine rein zeitabhängige Funktion abgespalten werden

$$h_Q(t) = U_Q \, f_Q(t)$$

$$h_D(t) = U_D \, f_D(t)$$

und damit wird (2.8)

$$h(t) = \sum_\alpha U_\alpha \, f_\alpha(t)$$

Da die Erzeugung des schallinduzierten Magnetfeldes $\vec{b}(\vec{r},t)$ nur mit Hilfe von Leitungselektronen möglich ist und daher $f_Q(t) \neq f_D(t)$ ist, kann zur Einführung einer 'akustischen Suszeptibilität' im Sinne des Kubokonzeptes der generalisierten Suszeptibilität [44)45)] nicht vom Hamiltonoperator des Kernspinsystems (2.8) ausgegangen werden. Betrachtet man jedoch das gekoppelte System bestehend aus den Leitungselektronen und den Kernspins, gestört durch das Schallfeld und das statische Magnetfeld $\vec{B}_o$, so liefert das Konzept folgende Beziehung für die akustische Suszeptibilität [47)]

$$\chi_a = \frac{1}{2E_a} \frac{1}{[f(\Omega)]^2} \int d^3\vec{r} \, \{[\vec{b}(\vec{r},\Omega)]^2 \frac{1 - i\beta}{\mu_o} - \tag{2.9}$$

$$- \langle \vec{m}(\vec{r}) \rangle_\Omega \vec{b}(\vec{r},\Omega) + \langle \vec{q}(\vec{r}) \rangle_\Omega : \vec{\vec{V}}(\vec{r},\Omega)\}$$

$$= \chi_{AR} + \chi_{NAR}$$

die für $B_o = 0$ verschwindet. Dabei sind $f(\Omega)$, $\vec{b}(\vec{r},\Omega)$ und $\vec{\vec{V}}(\vec{r},\Omega)$ die bezüglich der Zeit gebildeten Fouriertransformierten der

---

*) Statische Anteile der Hyperfeinwechselwirkung, wie z.B. die Knightshift oder die Kristallfeldaufspaltung können bei dieser Darstellung in H_o einbezogen werden.

Funktion f(t), des schallinduzierten Magnetfeldes $\vec{b}(\vec{r},t)$ und des dynamischen elektrischen Feldgradienten $\vec{\vec{V}}(\vec{r},t)$. Weiterhin sind $\langle\vec{m}(\vec{r})\rangle_\Omega$ und $\langle\vec{\vec{q}}(\vec{r})\rangle_\Omega$ die Fouriertransformierten des Erwartungswerts der Kernspinmagnetisierung $\vec{m}(\vec{r})$ und der Kernquadrupoltensordichte $\vec{\vec{q}}(\vec{r})$. $\beta(\Omega)$ stellt eine von der Leitfähigkeit, der Frequenz und der Schallgeschwindigkeit abhängige Größe dar, die im Abschnitt 2.2.1. näher erläutert wird. E_a ist die akustische Energie.

Der erste Summand von (2.9), der in Abschnitt 2.2.4. näher beschrieben wird, erfaßt den Einfluß des statischen Magnetfeldes $\vec{B}_o$ auf die Schallabsorption und -dispersion in Metallen (Alpher-Rubin-Effekt) und ist mit χ_{AR} abgekürzt. Die beiden übrigen Terme von (2.9) stellen die Beiträge zur akustischen Suszeptibilität dar, die durch die akustischen Kernresonanzprozesse (2.4) und (2.5) hervorgerufen werden. Sie können durch [66]

$$\chi_{NAR}(\Omega) = \frac{1}{2E_a} \frac{Tr[\rho(\Omega)\ h(\Omega)]}{[f(\Omega)]^2} \qquad (2.10)$$

zusammengefaßt werden, wobei $\rho(\Omega)$ und $h(\Omega)$ die Fouriertransformierten des Dichteoperators $\rho(t)$ und des Störoperators $h(t)$ sind.

Zwischen der akustischen Suszeptibilität (2.9) und der Änderung der elektrischen Impedanz des Systems Probe mit Transducer, verursacht durch den Alpher-Rubin-Effekt und durch akustische Kernspinresonanz, besteht eine einfache Relation. Sie wird in Abschnitt 2.3. angegeben und erläutert.

Für die Berechnung der NAR-Suszeptibilität nach (2.10) ist die Fouriertransformierte des Dichteoperators $\rho(\Omega)$ des Kernspinsystems erforderlich. In linearer Näherung gilt mit (2.8) für die Fouriertransformierte des Dichteoperators des durch (2.7) beschriebenen Systems

$$\rho(\Omega) = \frac{2\pi}{i\hbar} \sum_\alpha [\tilde{U}_\alpha(\Omega), \rho_o]\ f_\alpha(\Omega)$$

mit

$$\rho_o = \rho(t=-\infty)$$

wobei ρ_o der Dichteoperator des ungestörten Systems H_o im thermischen Gleichgewicht ist und

$$\tilde{U}_\alpha(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\tau \; e^{-i\Omega\tau} \; e^{-(i/\hbar)H_o\tau} \; U_\alpha \; e^{(i/\hbar)H_o\tau}$$

Mit (2.10) und der Fouriertransformierten von (2.8) kann dann $\mathrm{Tr}\{\rho(\Omega)\; h(\Omega)\}$ berechnet werden. Man erhält

$$\mathrm{Tr}\{\rho(\Omega)\; h(\Omega)\} = \frac{2\pi}{i\hbar} \; \mathrm{Tr}\{\sum_{\alpha\beta} [U_\alpha, \tilde{U}_\beta(\Omega)]\; \rho_o\}\; f_\alpha(\Omega)\; f_\beta(\Omega) \qquad (2.11)$$

Mit den zu U_α gehörenden Dichtegrößen $W_\alpha(\vec{r})$, definiert durch

$$U_\alpha = \int d^3\vec{r}\; W_\alpha(\vec{r})$$

ergibt sich

$$\mathrm{Tr}\{[U_\alpha, \tilde{U}_\beta(\Omega)]\; \rho_o\} = \mathrm{Tr}\{\int d^3\vec{r}\; d^3\vec{r}\,' [W_\alpha(\vec{r}), \tilde{W}_\beta(\vec{r}\,')]\; \rho_o\}$$

In Einteilchennäherung folgt

$$\mathrm{Tr}\{[U_\alpha, \tilde{U}_\beta(\Omega)]\; \rho_o\} = \frac{N}{V}\; \mathrm{Tr}\{\int d^3\vec{r}\; d^3\vec{r}\,' \; [W^e_\alpha(\vec{r}), \tilde{W}^e_\beta(\vec{r}\,')]\; \rho^e_o\; \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\} \qquad (2.12)$$

Dabei werden die Einteilchengrößen durch hochgestellten Index e gekennzeichnet. V ist das schallerfüllte Volumen und N die Gesamtzahl der Teilchen. Mit $(\rho^e_o)_{mm} = N_m/N$ (N_m Besetzungszahl im Einteilchenzustand m) folgt dann mit (2.10) bis (2.12) für die Suszeptibilität

$$\chi_{NAR}(\Omega) = \frac{\pi}{\hbar\, 2E_a} \sum_{mm'} \frac{N_{m'} - N_m}{V}\; g(\omega_{m'm} - \Omega) \cdot \qquad (2.13)$$

$$\cdot \int d^3\vec{r} \sum_{\alpha\beta} \langle m|W^e_\beta(\vec{r})|m'\rangle\langle m'|W^e_\alpha(\vec{r})|m\rangle \; \frac{f_\alpha(\Omega)\; f_\beta(\Omega)}{f(\Omega)\; f(\Omega)}$$

worin

$$g(\omega_{m'm} - \Omega) = \frac{1}{\pi\, i} \int_0^\infty d\tau \; e^{i(\omega_{m'm} - \Omega)\tau} = g' - i\, g'' \qquad (2.14)$$

die normierte Linienformfunktion bedeutet. Für die Norm des Dispersionsanteils g' gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; g'(\omega_{m'm} - \Omega) = 0$$

und für die des Absorptionsanteils g" gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \; g''(\omega_{m'm}-\Omega) = 1$$

Durch Faltung von (2.14) mit geeignet gewählten normierten Verteilungsfunktionen, kann der Zusammenhang zu den gemessenen Linienformen hergestellt werden. So zeigt sich (vgl. Abschnitt 5.2.), daß die Linienformfunktion aller in Molybdän beobachteten NAR-Übergänge jeweils gut approximiert werden kann, wenn (2.14) mit einer Gaußverteilung gefaltet wird. Die sich aus dieser mathematischen Operation ergebende gemittelte Linienformfunktion wird in den folgenden Abschnitten mit $g(\bar{\omega}_{m'm}-\Omega)$ bezeichnet.

Für die weiteren Betrachtungen wird folgende Abkürzung eingeführt

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\pi}{\hbar\, 2\, E_a} \sum_{mm'} \frac{N_{m'} - N_m}{V} \, g(\bar{\omega}_{m'm}-\Omega) \cdot \cdot \int d^3\vec{r} \; \langle m|W^e_\beta|m'\rangle\langle m'|W^e_\alpha|m\rangle \tag{2.15}$$

Die Einteilchenwechselwirkungsoperatoren $W^e_\alpha(\vec{r})$ bzw. $W^e_\beta(\vec{r})$ sind im Fall der Dipolwechselwirkung durch

$$W^e_D(\vec{r}) = -\vec{\mu}\,\vec{b}(\vec{r})$$

und im Fall der Quadrupolwechselwirkung durch

$$W^e_Q(\vec{r}) = \vec{\vec{Q}} : \vec{\vec{V}}(\vec{r}) = \sum_{\lambda=-2}^{2} Q_{-\lambda}\, V_\lambda(\vec{r})$$

gegeben.

Mit $\alpha = D,Q$, $\beta = D,Q$ erhält (2.13) mit (2.15) die Form

$$\chi_{NAR}(\Omega) = \{\chi_{DD}\left(\frac{f_D(\Omega)}{f(\Omega)}\right)^2 + (\chi_{DQ}+\chi_{QD})\frac{f_D(\Omega)\, f_Q(\Omega)}{f(\Omega)\, f(\Omega)} + \chi_{QQ}\left(\frac{f_Q(\Omega)}{f(\Omega)}\right)^2\} \tag{2.16}$$

Das zweite Glied in (2.16) ist ein Interferenzterm, auf den später eingegangen wird.

2.2.1. Dipolsuszeptibilität

Für die Berechnung der Teilsuszeptibilitäten in (2.16) ist die Kenntnis des hochfrequenten Magnetfeldes $\vec{b}(\vec{r},t)$ in der Probe erforderlich. Im folgenden wird von der Materialgleichung

$$\vec{j}(\vec{r},t) = \sigma\,[\vec{e}(\vec{r},t) + \vec{v}(\vec{r},t) \times \vec{B}_o]$$

ausgegangen, wobei $\vec{j}(\vec{r},t)$ die Gesamtstromdichte (Ionenstromdichte plus Elektronenstromdichte) und σ die Gleichstromleitfähigkeit ist und $\vec{v}(\vec{r},t)$ nach (2.2) definiert ist. Diese Materialgleichung gilt, wenn die drei Bedingungen

$$\omega_c \tau \leq 1\,, \qquad \omega\tau < 1 \quad \text{und} \quad q\,l < 1$$

erfüllt sind. Dabei ist ω_c die Zyklotronfrequenz, τ die Relaxationszeit und l die freie Weglänge der Elektronen, ω die Frequenz und q die Wellenzahl des Schallfeldes *). Aus den Maxwellgleichungen folgt für die Fouriertransformierte von $\vec{b}(\vec{r},t)$

$$\vec{b}(\vec{k},\Omega) = \frac{i\,\mu_o\sigma\,\Omega}{k^2 + i\,\mu_o\sigma\,\Omega}\; i\vec{k} \times [\vec{u}(\vec{k},\Omega) \times \vec{B}_o] \tag{2.17}$$

mit

$$\vec{u}(\vec{k},\Omega) = \vec{u}(\vec{k})\; f(\Omega)$$

Setzt man

$$\beta = \beta(\Omega) = \frac{k^2}{\mu_o\sigma\,\Omega} \tag{2.18}$$

dann folgt aus (2.17)

$$\vec{b}(\vec{k},\Omega) = \vec{b}(\vec{k})\; f_D(\Omega) \tag{2.19}$$

mit

$$f_D(\Omega) = \frac{1}{1 - i\,\beta(\Omega)}\, f(\Omega) \tag{2.19a}$$

und

$$\vec{b}(\vec{k}) = i\vec{k} \times [\vec{u}(\vec{k}) \times \vec{B}_o] \tag{2.19b}$$

---

*) Diese Materialgleichung und die Maxwellgleichungen wurden schon zur Herleitung von (2.9) verwendet.

Die Beziehung (2.19a) verknüpft die Fouriertransformierten der Zeitfunktion des Schallfeldes mit der Fouriertransformierten der Zeitfunktion des entsprechenden magnetischen Wechselfeldes. Die in (2.18) definierte Größe ß bestimmt die Phasendifferenz φ der Zeitfunktion beider Felder mit $\tg\varphi = ß$. (2.19) ist die Fouriertransformierte des gesuchten Feldes $\vec{b}(\vec{r},t)$. Die für die Übergänge verantwortliche Komponente senkrecht zu $\vec{B}_o$ berechnet sich im Fall eines longitudinalen Schallfeldes mit $(\vec{k}\,\vec{B}_o) = k B_o \cos\Theta$ zu

$$\vec{b}_\perp(\vec{k}) = i k B_o \vec{u}(\vec{k}) \sin\Theta \cos\Theta \qquad (2.20)$$

Die gesamte akustische Energie der Probe läßt sich darstellen durch

$$E_a = \frac{1}{2} \rho_M \int d^3\vec{r}\; \omega_n^2\, \vec{u}(\vec{r})\, \vec{u}(\vec{r})$$

oder mit der Parsevalschen Identität durch *)

$$E_a = \frac{V^2}{2} \rho_M \int d^3\vec{k}\; \omega_n^2\, \vec{u}(\vec{k})\, \vec{u}(-\vec{k})$$

wobei V das schallerfüllte Volumen, ρ_M die Massendichte und $\omega_n/2\pi$ die Resonatorfrequenz im Mode n ($\omega_n = k_n c_s$, c_s Schallgeschwindigkeit) ist.

Mit diesem Ausdruck und mit (2.20) folgt aus (2.15), (2.16) (unter Beachtung der Auswahlregel $|\Delta m| = 1$)

$$\chi_{DD} = D_D \sin^2\Theta \cos^2\Theta \qquad (2.21)$$

mit

$$D_D = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{2I+1} \frac{n}{\rho_M} \frac{1}{c_s^2} \sum_{m=-I}^{I} \frac{\hbar^3 \bar{\omega}^3_{m+1,m}}{k_B T} f_I^2(m)\, g(\bar{\omega}_{m+1,m} - \Omega)$$

mit der Abkürzung $f_I(m) = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}$. n ist die Anzahldichte des beobachteten Isotops, und $\hbar\bar{\omega}_{m+1,m} = E_{m+1} - E_m = -\gamma\hbar(m+1-m)B_o$ und γ ist das gyromagnetische Verhältnis.

---

*) Die Fouriertransformierte bezüglich des Ortes $\vec{r}$ wird in dieser Arbeit definiert als

$$\vec{u}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int_o^V d^3\vec{r}\; e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, \vec{u}(\vec{r})$$

2.2.2. Quadrupolsuszeptibilität

Für den Operator der Quadrupolwechselwirkung in Einteilchennäherung gilt [51]

$$W_Q^e = \sum_{\lambda=-2}^{2} Q_{-\lambda} V_\lambda \tag{2.22}$$

mit

$$Q_o = \alpha_Q\{3 I_z^2 + I(I+1)\} \qquad V_o = V_{zz}$$

$$Q_{\pm1} = \alpha_Q\{I_z I_\pm + I_\pm I_z\} \qquad V_{\pm1} = V_{xy} \pm i\, V_{yz}$$

$$Q_{\pm2} = \alpha_Q I_\pm^2 \qquad V_{\pm2} = \frac{1}{2}\{(V_{xx}-V_{yy}) \pm 2 i V_{xy}\}$$

und

$$\alpha_Q = \frac{e\,Q}{4\,I\,(2I-1)}$$

$$I_\pm|m\rangle = f_I(\pm m)\ |m\pm1\rangle$$

$$I_\pm^2|m\rangle = f_I(\pm m)\ f_I(1\pm m)\ |m\pm2\rangle$$

Bei Auswahl eines Koordinatensystems ($|x^{(M)}\rangle$, $|y^{(M)}\rangle$, $|z^{(M)}\rangle$), dessen z-Achse parallel zum statischen Feld $\vec{B}_o$ ist, gilt in der Nähe der Resonanzfrequenz $\omega \approx \bar{\omega}_{m',m}$ mit (2.15), (2.16) bei Übergängen $|\Delta m| = 1$ (mit der Abkürzung $V_{i^{(M)}j^{(M)}} = V_{ij}^{(M)}$)

$$\chi_{QQ}^{(1)} = 4\, D_{Q_1} \frac{\int |V_{xz}^{(M)} - i\, V_{yz}^{(M)}|^2\, d^3\vec{r}}{\int \epsilon^2(\vec{r})\, d^3\vec{r}} \tag{2.23}$$

mit

$$D_{Q_1} = \frac{\pi}{4\hbar} \frac{n}{\rho_M} \frac{\alpha_Q^2}{2I+1} \frac{1}{c_s^2} \cdot$$

$$\cdot \sum_{m=-I}^{I} (2m+1)^2\, f_I^2(m)\, \frac{\hbar\,\bar{\omega}_{m+1,m}}{k_B T}\, g(\bar{\omega}_{m+1,m} - \Omega)$$

bzw. bei Übergängen $|\Delta m| = 2$

$$\chi_{QQ}^{(2)} = 4\, D_{Q_2} \frac{\int |V_{xx}^{(M)} - V_{yy}^{(M)} - 2\,i\,V_{xy}^{(M)}|^2 \, d^3\vec{r}}{\int \varepsilon^2(\vec{r})\, d^3\vec{r}} \qquad (2.24)$$

mit

$$D_{Q_2} = \frac{\pi}{16\,\hbar} \frac{n}{\rho_M} \frac{\alpha_Q^2}{2I+1} \frac{1}{c_s^2} \cdot$$

$$\cdot \sum_{m=-I}^{I} f_I^2(m)\, f_I^2(m+1)\, \frac{\hbar\,\bar{\omega}_{m+2,m}}{k_B T}\, g(\bar{\omega}_{m+2,m} - \Omega)$$

Dabei wurde für die akustische Energie die Darstellung

$$E_a = \frac{1}{2}\rho_M c_s^2 \int d^3\vec{r}\; \varepsilon^2(\vec{r})$$

verwendet, die bei ebenen Schallwellen immer möglich ist.

2.2.3. Suszeptibilität des Interferenzterms

Mit den in den vorangegangenen Kapiteln bestimmten Matrixelementen gilt für den Interferenzterm (2.16) mit (2.15)

$$(\chi_{DQ} + \chi_{QD}) \propto \sum_{m=-I}^{I-1} (2m+1)\, f_I^2(m)\, g(\bar{\omega}_{m+1,m} - \Omega)\, \hbar\,\bar{\omega}_{m+1,m} \qquad (2.25)$$

Bei einem äquidistanten Termschema $\bar{\omega}_{m+1,m} = \omega_o$ verschwindet stets der Interferenzterm. Dies soll für den Fall eines halbzahligen Kernspins I gezeigt werden und gilt analog für ganzzahligen Kernspin. Wegen

$$\sum_{m=-I}^{I-1} (2m+1)\, f_I^2(m) = \sum_{m=-I}^{-3/2} (2m+1)\, f_I^2(m) + \sum_{m=1/2}^{I-1} (2m+1)\, f_I^2(m)$$

$$= \sum_{m=-I}^{-3/2} (2m+1)\, f_I^2(m) + \sum_{m'=3/2}^{I} (2m'-1)\, f_I^2(m'-1)$$

verschwinden die Glieder beider Summen paarweise, wenn $m = -m'$ gesetzt wird, da $f_I^2(m) = f_I^2(-m-1)$. Die Dipol- und die Quadrupolsuszeptibilität überlagern sich daher additiv.

2.2.4. Alpher-Rubin-Effekt

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Ausbreitung von Schallwellen in Metallen wurde erstmals theoretisch von Alpher und Rubin [55] behandelt. Er äußert sich einerseits in einer Feldabhängigkeit des Schallabsorptionskoeffizienten α und der Schallgeschwindigkeit c_s und zeigt andererseits eine Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen Schallausbreitungsrichtung und statischem Magnetfeld $\vec{B}_o$. Für ein longitudinales Schallfeld gilt für die Änderung $\Delta\alpha = \alpha(B_o) - \alpha(0)$

$$\Delta\alpha = \frac{\sigma}{2\rho_M c_s} \frac{\beta^2}{1+\beta^2} B_o^2 \sin^2\Theta \qquad (2.26a)$$

und für die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit $\Delta c_s/c_s = [c_s(B_o) - c_s(0)]/c_s$

$$\frac{\Delta c_s}{c_s} = \frac{\Delta\omega_n}{\omega_n} = -\frac{\sigma}{2\rho_M \Omega} \frac{\beta}{1+\beta^2} B_o^2 \sin^2\Theta$$

mit (2.26b)

$$\beta = \frac{\Omega}{\sigma \mu_o c_s^2}$$

Aus (2.9) folgt

$$\chi_{AR} = -\frac{1}{\mu_o \rho_M c_s^2} \frac{1}{1 - i\beta} B_o^2 \sin^2\Theta \qquad (2.27)$$

Der Vergleich von (2.27) mit (2.26) liefert mit

$$\chi_{AR} = \chi'_{AR} - i\,\chi''_{AR}$$

$$\chi'_{AR} = -2\frac{\Delta c_s}{c_s} \qquad (2.28)$$

$$\chi''_{AR} = \frac{2 c_s}{\omega_n} \Delta\alpha$$

2.2.5. Zusammenfassung

Die akustische Suszeptibilität χ_a enthält zwei Anteile

$$\chi_a = \chi_{NAR} + \chi_{AR} \tag{2.29}$$

der aus dem nichtresonanten Alpher-Rubin-Effekt folgenden Suszeptibilität χ_{AR} und der NAR-Suszeptibilität

$$\chi_{NAR} = \chi_{NAR}^{D} + \chi_{NAR}^{Q} \tag{2.30}$$

mit der Dipolsuszeptibilität

$$\chi_{NAR}^{D} = \left(\frac{1}{1 - i\beta}\right)^2 \chi_{DD} \tag{2.31}$$

und der Quadrupolsuszeptibilität (mit $f_Q(\Omega) = f(\Omega)$)

$$\chi_{NAR}^{Q_k} = \chi_{QQ}^{(k)} \qquad k = 1,2 \tag{2.32}$$

mit $k = 1$ für $|\Delta m| = 1$ und $k = 2$ für $|\Delta m| = 2$.

Bei der Zerlegung dieser Teilsuszeptibilitäten in Real- und Imaginärteil wird stets die Vorzeichenkonvention

$$\chi = \chi' - i\,\chi'' \tag{2.33}$$

verwendet. Der Übergang $|\Delta m| = 1$ setzt sich additiv aus Dipol- und Quadrupolbeitrag zusammen

$$\chi_{NAR}^{(1)} = \chi_{NAR}^{Q_1} + \chi_{NAR}^{D} \tag{2.34}$$

während Übergänge $|\Delta m| = 2$ nur durch die Quadrupolwechselwirkung induziert werden

$$\chi_{NAR}^{(2)} = \chi_{NAR}^{Q_2} \tag{2.35}$$

2.3. Impedanz

Unter Berücksichtigung der 'linear response'-Theorie kann dem System Probe mit Transducer eine elektrische Impedanz zugeordnet werden. Eine durch Kernspinübergänge oder durch den Alpher-Rubin-Effekt hervorgerufene relative Impedanzänderung

$\Delta Z_a / Z_{ao}$ ergibt sich zu [38)47)]

$$\frac{\Delta Z_a}{Z_{ao}} = i \eta_a Q_a \chi_a \qquad (2.36)$$

mit

$$\Delta Z_a = Z_a - Z_{ao}$$

η_a ist der Füllfaktor (bei NAR-Experimenten ist $\eta_a \approx 1$), Q_a die Güte des akustischen Resonators, Z_{ao} die elektrische Impedanz der Probe an einer mechanischen Resonanzstelle ohne Kernspinübergänge und ohne Alpher-Rubin-Effekt ($B_o = 0$). In (2.36) werden mikroskopische Eigenschaften mit meßtechnisch erfaßbaren Impedanzänderungen verknüpft.

In der NMR gibt es eine zu (2.36) analoge Gleichung, wobei die relative Impedanzänderung dann durch den entsprechenden Füllfaktor, durch die Güte des elektrischen Schwingkreises und durch die NMR-Suszeptibilität (Kernspinsuszeptibilität) bestimmt wird. Im allgemeinen ist bei gleichen Versuchsbedingungen χ_{NAR} um einige Größenordnungen kleiner als das Produkt aus entsprechender NMR-Suszeptibilität und -Füllfaktor. Um eine vergleichbare Nachweisempfindlichkeit zu erzielen, muß daher die Güte des akustischen Resonators wesentlich größer sein als die Güte des Schwingkreises beim NMR-Experiment. Dies setzt optische Anforderungen an die Ebenheit und Planparallelität der Endflächen des Resonators voraus.

2.4. Winkelabhängigkeit der NAR-Suszeptibilität

2.4.1. Quadrupolsuszeptibilität

Für die Amplituden der Komponenten des elektrischen Feldgradiententensors gilt nach (2.6)

$$V_{ij}(\vec{r}) = \sum_{kl} S_{ijkl} \, e_{kl}(\vec{r})$$

wobei $\vec{r} = \vec{r}_n$ am Kernort zu nehmen ist. Die Zahl der unabhängigen Komponenten des S-Tensors reduzieren sich bei kubischer

Symmetrie [43]. Werden für die Darstellung des elektrischen Feldgradiententensors die Hauptachsen des Kristalls als kartesische Basis ($|x^{(0)}\rangle = [100]$, $|y^{(0)}\rangle = [010]$, $|z^{(0)}\rangle = [001]$) gewählt, dann gilt (mit den Abkürzungen $V_{i(0)j(0)} = V_{ij}^{(0)}$ und $\epsilon_{i(0)j(0)} = \epsilon_{ij}^{(0)}$)

$$V_{xx}^{(0)} = S_{11}\,\epsilon_{xx}^{(0)} + S_{12}(\epsilon_{yy}^{(0)} + \epsilon_{zz}^{(0)}) \quad \text{zyklisch}$$
$$V_{xy}^{(0)} = S_{44}(\epsilon_{xy}^{(0)} + \epsilon_{yx}^{(0)}) \quad \text{zyklisch} \qquad (2.37)$$

mit der Abkürzung für die S-Tensorkomponenten

xx	yy	zz	zy,yz	xz,zx	xy,yx
1	2	3	4	5	6

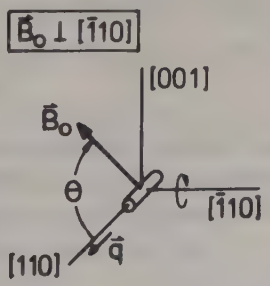
Die weiteren Überlegungen beschränken sich auf longitudinalen Schall längs der [110]-Achse. Der zugehörige Strain wird mit ϵ_{110} und die entsprechende Schallgeschwindigkeit mit c_{110} bezeichnet.

Zur Berechnung der Suszeptibilitäten nach (2.23) und (2.24) müssen die Amplituden $V_{ij}^{(M)}(\vec{r})$ durch $\epsilon_{110}(\vec{r})$ ausgedrückt werden. Die hierzu erforderlichen Transformationen (siehe Anhang A.) hängen von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld ab.

2.4.1.1. Übergänge $|\Delta m| = 1$

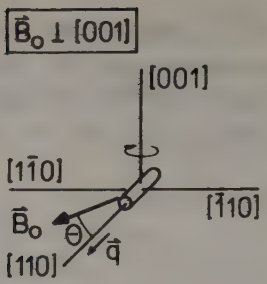
Für longitudinalen Schall längs der [110]-Achse folgt aus (2.23), (2.32) und (A.8), (A.12) für die Anordnung

Fall a: $\Psi = 0^o$: $\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]$



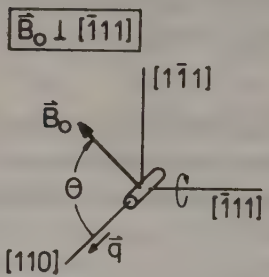
$$\chi_{NAR}^{Q1}(\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]) = D_{Q_1}\,|(S_{11}-S_{12}) + 2S_{44}|^2 \sin^2\Theta\cos^2\Theta \qquad (2.38a)$$

Fall b: $\gamma = 90^\circ$: $\vec{B}_o \perp [001]$



$$x_{NAR}^{Q_1}(\vec{B}_o \perp [001]) = D_{Q_1} \, |4S_{44}|^2 \sin^2\Theta \cos^2\Theta \qquad (2.38b)$$

Fall c: $\gamma = 45^\circ$: $\vec{B}_o \perp [\bar{1}11]$

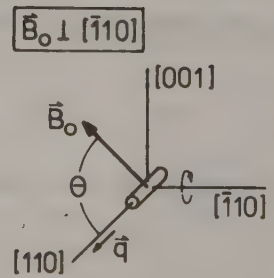


$$x_{NAR}^{Q_1}(\vec{B}_o \perp [\bar{1}11]) = \frac{D_{Q_1}}{4} [(S_{11}-S_{12}-2S_{44})^2 \sin^2\Theta + (S_{11}-S_{12}+6S_{44})^2 \sin^2\Theta \cos^2\Theta] \qquad (2.38c)$$

2.4.1.2. Übergänge $|\Delta m| = 2$

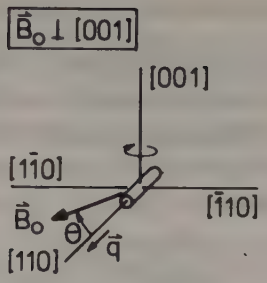
Zur Untersuchung der Übergänge $|\Delta m| = 2$ werden folgende Winkelabhängigkeiten betrachtet:

Fall a: $\gamma = 0^\circ$: $\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]$



$$x_{NAR}^{Q_2}(\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]) = D_{Q_2} \, |(S_{11}-S_{12})\cos^2\Theta - 2S_{44}(1+\sin^2\Theta)|^2 \qquad (2.39a)$$

Fall b: $\Psi = 90^{\circ}$: $\vec{B}_o \perp [001]$



$$\chi_{NAR}^{Q_2}(\vec{B}_o \perp [001]) = D_{Q_2} \left| (S_{11}-S_{12}) + S_{44}(1 - 2\cos^2\Theta) \right|^2 \qquad (2.39b)$$

2.4.2. Dipolsuszeptibilität

Aus (2.31) und (2.21) folgt für die Dipolsuszeptibilität

$$\chi_{NAR}^{D} = \left(\frac{1}{1 - i\beta}\right)^2 D_D \sin^2\Theta \cos^2\Theta$$

$$= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{2I+1} \frac{n}{\rho_M} \frac{1}{c_s^2} \sum_{m=-I}^{I} \frac{\hbar^3 \bar{\omega}_{m+1,m}^3}{k_B T} f_I^2(m) \cdot \qquad (2.40)$$

$$\cdot \frac{1}{(1+\beta)^2} \{[2\beta g'' + (1-\beta)^2 g'] - i\,[(1-\beta)^2 g'' - 2\beta g']\} \cdot$$

$$\cdot \sin^2\Theta \cos^2\Theta$$

mit den Abkürzungen $g'' = g''(\bar{\omega}_{m+1,m} - \Omega)$ und $g' = g'(\bar{\omega}_{m+1,m} - \Omega)$.

Aus (2.40) und (2.38) folgt, daß nur in der Anordnung $\vec{B}_o \perp [\bar{1}11]$ (Fall c) bei der Quadrupolsuszeptibilität ein von der Dipolsuszeptibilität abweichendes Verhalten bezüglich der Winkelabhängigkeit erwartet werden kann.

Bei den Dipolübergängen liegt im Gegensatz zu den Quadrupolübergängen beim Real- und Imaginäranteil der Suszeptibilität jeweils eine vom Faktor ß abhängige Mischung aus Dispersions- und Absorptionsanteil der Linienformfunktion vor.

2.5. S-Tensor

Zur Diskussion gemessener Werte des S-Tensors wird auf Theorien zum elektrischen Feldgradienten zurückgegriffen. Der durch eine aus Elektronen und Kernen bestehende Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ hervorgerufene elektrische Feldgradient eq am Kernort, definiert durch

$$eq = V_{zz} = \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\,\varphi(\vec{r})\right)_{\vec{r}=0} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\int \rho(\vec{r})\,\frac{2\,P_2(\cos\Theta)}{r^3}\,d^3\vec{r} \qquad (2.41)$$

wobei $\varphi(\vec{r})$ das Potential ist und $P_2(\cos\Theta)$ das Legendresche Polynom zweiter Ordnung, wird in der Theorie von Watson et al. [52] in zwei Anteile zerlegt

$$eq = eq_{latt}(1-\gamma_\infty) + eq' \qquad (2.42)$$

mit

$$eq' = eq_{ce}(1-R)$$

Der erste Term stellt den Beitrag des Gitters dar, der durch die Anordnung positiver Ionen in einem nichtkubischen Kristall hervorgerufen wird, modifiziert durch den Sternheimerfaktor γ_∞. eq_{ce} ist der Beitrag zum elektrischen Feldgradienten am Kernort, der von der Leitungselektronendichte innerhalb des atomaren Bereichs verursacht wird. Dieser Anteil wird wegen der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Core-Elektronen durch den Faktor $(1-R)$ modifiziert. eq_{latt} kann mit der von De Wette eingeführten Gittersummenmethode [56)57)] berechnet werden.

Es gibt mehrere Versuche, den Beitrag eq' in Metallen zu berechnen [52),59)-61)]. Watson et al. [52)] nehmen an, daß der Hamiltonoperator für die Leitungselektronen ein Glied der Form

$$H_2(\vec{r}) = -\frac{e}{2}\,eq_{latt}\,r^2\,P_2(\cos\Theta) \qquad (2.43)$$

enthalten muß, wenn das Gitter einen Feldgradienten eq_{latt} erzeugt. Wird dieser Beitrag berücksichtigt, so wird der Leitungselektronenbeitrag wesentlich durch die damit verbundene Neuverteilung der besetzten Elektronenzustände in der Umgebung der Fermifläche bestimmt. Für die weitere Berechnung wird die aus der Erhaltung der Teilchenzahl resultierende Verschiebung der Fermienergie unberücksichtigt gelassen. Nimmt man als

weitere Näherung an, daß die d-Orbitale der betrachteten Übergangsmetalle innerhalb der atomaren Hülle gemeinsames radiales Verhalten haben, dann ergibt sich

$$eq' \cong - 2 e^2 eq_{latt} \eta(E_F) \langle r^2 \rangle \langle r^{-3} \rangle \sum_i g_i \langle P_2(\cos\Theta) \rangle_i^2 \quad (2.44)$$

Dabei ist g_i der Gewichtsfaktor für die einzelnen d-Orbitale, $\langle \ldots\ldots \rangle_i$ stellen die entsprechenden Erwartungswerte bezüglich des Orbitals i dar und $\eta(E_F)$ ist die Zustandsdichte bei der Fermienergie. Für $\langle r^2 \rangle \langle r^{-3} \rangle$ werden Werte verwendet, die sich in Hatree-Fock-Näherung für freie Ionen ergeben, wobei der Unterschied zwischen freien Ionen und Metallionen durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt wird.

Andere Autoren [59)-61)] berechnen mit Hilfe der Pseudopotentialtheorie den Leitungselektronenanteil.

Raghavan et al. [58)] finden bei der Zusammenstellung bisher veröffentlichter Meßwerte von Feldgradienten in nichtkubischen Metallen eine Korrelation zwischen eq' und $eq_{latt}(1 - \gamma_\infty)$ (Abb.1)

a) Das Verhältnis K von eq' zu $eq_{latt}(1 - \gamma_\infty)$ ist stets negativ
b) Für kleine Werte von $eq_{latt}(1 - \gamma_\infty)$ ist $K \cong -3$
c) Für größere Werte von $eq_{latt}(1 - \gamma_\infty)$ strebt $|K|$ zu kleineren Werten

Keine der bisher bekannten Theorien enthält einen Hinweis, der diesen Sachverhalt auch nur annähernd beschreibt.

Für die Diskussion gemessener Werte der S-Tensorkomponenten wird ein zu (2.42) analoger Ansatz gemacht [20)50)]

$$\begin{aligned} (S_{11} - S_{12}) &= (S_{11} - S_{12})_{latt}(1 - \gamma_\infty) + (S_{11} - S_{12})' \\ S_{44} &= (S_{44})_{latt}(1 - \gamma_\infty) + S'_{44} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die Anteile $(S_{\alpha\beta})_{latt}$ können mit Hilfe des Punktladungsmodells berechnet werden [20)56)57)]

$$(S_{11})_{latt} = \frac{z\,|e|}{4\pi\epsilon_o a^3} f_G \quad (2.46)$$

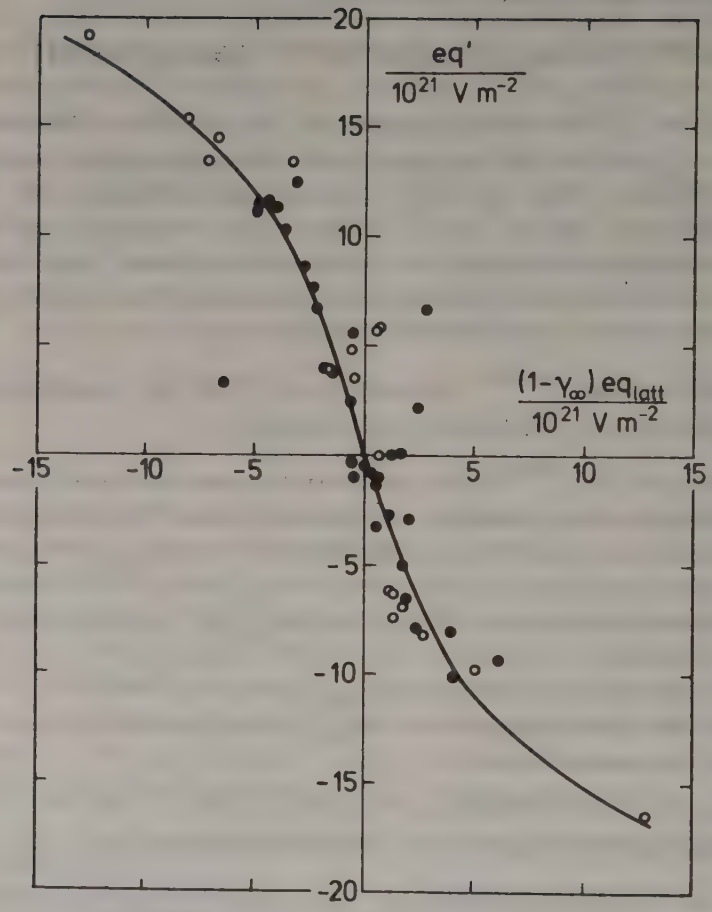


Abb. 1 Aus bisher veröffentlichten Werten erhaltene Korrelation von Leitungselektronenbeitrag eq' zum Gitterbeitrag $eq_{latt}(1-\gamma_\infty)$ in nichtkubischen Metallen (nach Raghavan et al. [58]). (●) Werte bei bekanntem Vorzeichen von qQ; (o) Werte mit unbekanntem Vorzeichen von qQ, Vorzeichen vorausgesagt.

wobei |e| die Elementarladung, a die Gitterkonstante und z |e| die positive Ladung der Ionen ist. Die Gittersummenberechnung ergibt für f_G in kubischen Kristallen folgende Werte

$f_G(krz) = 5.758$
$f_G(kfz) = 10.239$

Für das Punktmodell gilt mit (2.37) und $Tr\,\overset{\leftrightarrow}{V} = 0$

$$(S_{11} + 2S_{12})_{latt} = 0 \qquad (2.47)$$

Damit kann auch $(S_{11}-S_{12})_{latt}$ mit $(S_{11})_{latt}$ aus (2.46) berechnet werden

$$(S_{11} - S_{12})_{latt} = \frac{3}{2} (S_{11})_{latt} \qquad (2.48)$$

Nimmt man an, daß der S-Tensor totalsymmetrisch ist, d.h. daß die zur Elastizitätstheorie analogen Cauchy-Relationen [63] für die S-Tensorkomponenten erfüllt sind, so ergibt sich

$$(S_{12})_{latt} = (S_{44})_{latt} \qquad (2.49)$$

Aus (2.48) und (2.49) folgt

$$\frac{(S_{11} - S_{12})_{latt}}{(S_{44})_{latt}} = - 3 \qquad (2.50)$$

Bei typischen NAR-Experimenten ist der Strain in Größenordnung von 10^{-5}. Dann sind die durch das Schallfeld hervorgerufenen dynamischen elektrischen Feldgradienten etwa um den Faktor 10^5 kleiner als statische elektrische Feldgradienten in nichtkubischen Metallen. Sie würden dann bei der in Abb.1 gewählten Darstellung in der Nähe des Nullpunktes liegen. In Abschnitt 6. wird untersucht, ob sich die bei der NAR erzeugten Tensorkomponenten des elektrischen Feldgradienten in die Systematik von Raghavan et al. [58] einordnen lassen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Magnetfeld *)

Die Stärke des bei den Untersuchungen benutzten Magnetfeldes beträgt etwa 74 kG. Es wird von einem supraleitenden Magnetsystem [a] erzeugt, das stets im kurzgeschlossenen Zustand betrieben wird, um die hohe Zeitkonstanz des Feldes in diesem Betriebszustand auszunutzen. Die über NMR-Messungen mit Hilfe einer Deuteriumsonde bestimmte Feldhomogenität ist bei dieser Feldstärke besser als 10^{-5} über ein Volumen von 1 cm^3.

Feldsweep (max. 40 G) und Feldmodulation werden mit einer Spule erzeugt, deren Windungen auf einen mit Wasser gekühlten doppelwandigen Glasmantel gewickelt sind. Er ist an der unteren Öffnung der Bohrung des supraleitenden Magneten befestigt. Der nach oben abgeschlossene Mantel enthält am unteren Ende einen NW 50-Flansch, durch den die Probenhalterung eingeführt und fixiert wird. Der Raum zwischen Probenhalterung und Mantel kann zur besseren Temperaturstabilisierung der Probe zusätzlich evakuiert werden.

3.2. Probenhalterung

Der relativ große Innendurchmesser des Mantels (50 mm) läßt für die Probenhalterung eine Konstruktion zu, bei der mit Hilfe einer von außen bedienbaren Mechanik die Zylinderachse der Probe gegen die Feldrichtung verändert werden kann (Abb.2). Eine Drehung der Justierstange, an deren unterem Ende eine geeichte Winkelskala angebracht ist, wird über insgesamt fünf Zahnräder in eine Drehung des Probenkopfes umgesetzt (maximaler Drehbereich 270°). Dabei dreht sich der Probenkopf in

---

*) Detailliertere Angaben bezüglich des Magnetfeldes sowie der Konstruktion der Sweep- und Modulationseinrichtung sind in der Dissertation Ploumbidis [65] zu finden.

a) Thor Cryogenics

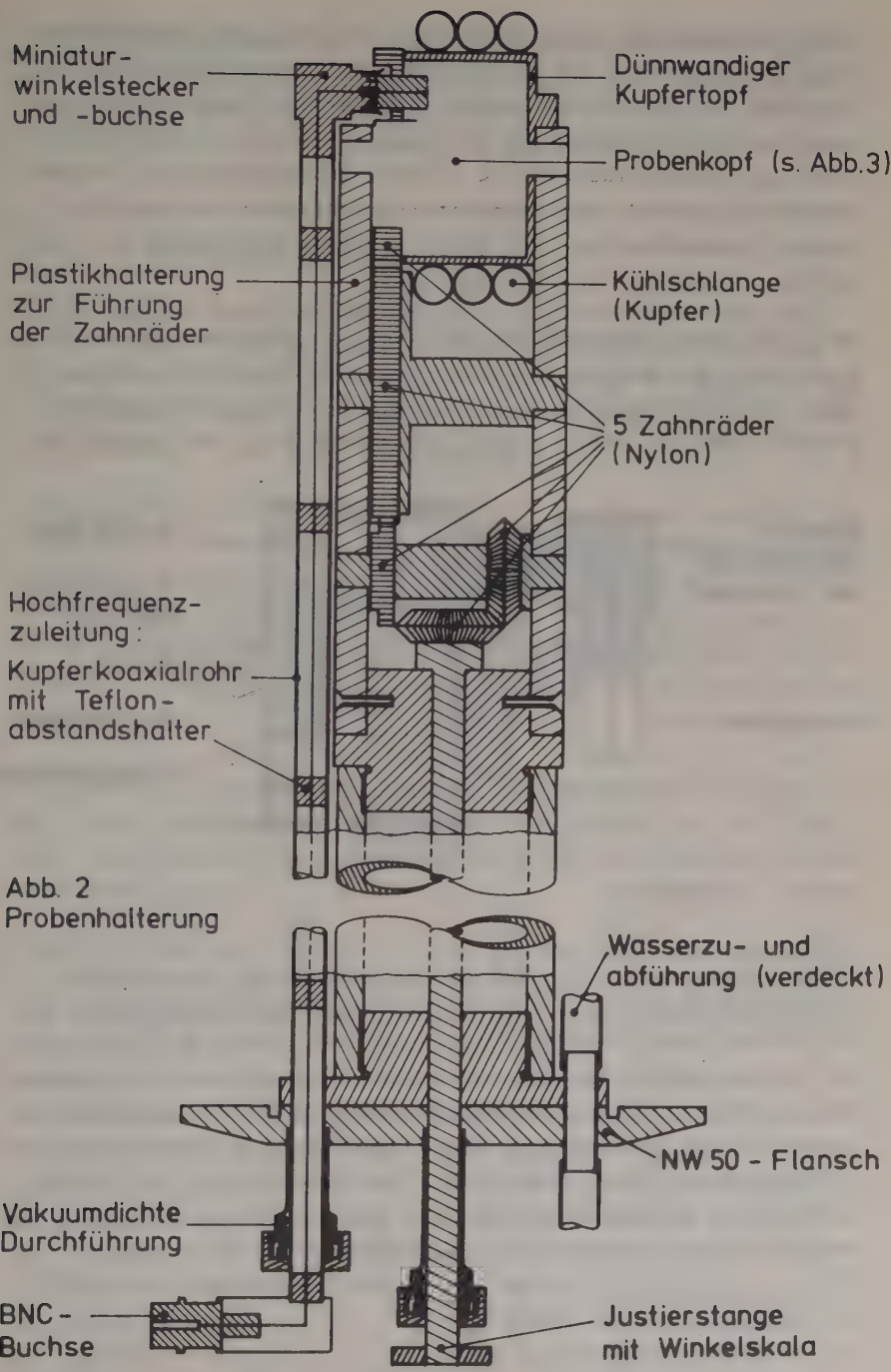


Abb. 2
Probenhalterung

einem dünnwandigen Kupfertopf, der fest mit der Probenhalterung verbunden ist. Um diesen Topf sind wasserführende Kühlschlangen aus Kupfer gewickelt, die für die Temperierung der Probe sorgen. Die Regelung der Wassertemperatur erfolgt mit Hilfe geeigneter Thermostate [a] über zwei Kreisläufe, um den Einfluß von Druck- und Temperaturschwankungen des Leitungswassers auszuschalten. Die dabei erzielte Stabilität ist besser als 1/100 Grad in fünf Minuten.

Um einen guten Wärmekontakt zur Probe zu erzielen, ist der Probenkopf aus Kupfer gefertigt. Die Probe wird in eine Cu-Hülse mit Kanadabalsam eingebettet und in den Probenkopf eingeführt (Abb.3). Dabei drückt das untere Teil des Kopfes die

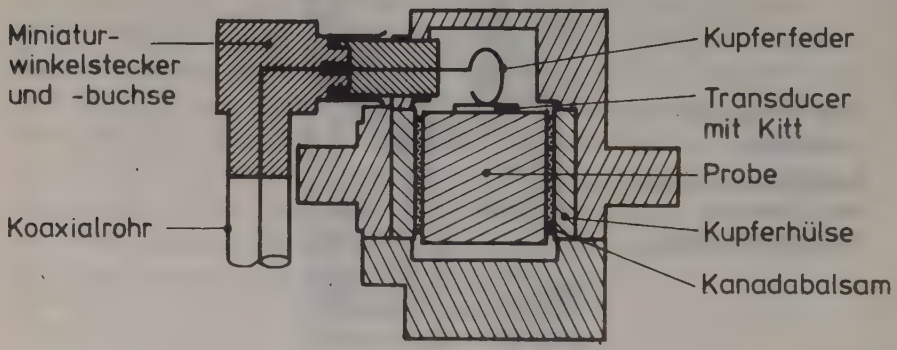


Abb.3 Probenkopf

Hülse derart nach oben, daß der auf der Probe aufgekittete Transducer (X-Cut-Quarz) von der vergoldeten Kupferfeder, die die Hf-Zuleitung darstellt, berührt wird. Diese Kupferfeder ist direkt an die Miniatur-Hf-Buchse [b] angelötet. Der dazugehörige Winkelstecker ist am Ende des etwa 50 cm langen Kupferkoaxialrohres (Durchmesser 6 mm ; Wandstärke 0.5 mm ; 0.8 mm Silberdrahtinnenleiter) angebracht, das durch den NW 50 -Flansch vakuumdicht durchgeführt und über eine BNC-Steckverbindung mit dem jeweiligen NAR-Detektor verbunden wird.

---

a) Haake Modell Nr. NB 22

b) Amphenol, Subminiatur 27

Die am Ort der Probe im Probenkopf durchgeführten NMR-Messungen zeigen, daß die Feldhomogenität durch den verwendeten Kupferwerkstoff nicht beeinflußt wird.

3.3. Probenpräparation

Beide zur Verfügung stehenden zylindrischen Molybdän-Einkristalle haben einen Durchmesser und eine Länge von ungefähr 1.2 cm. Die Zylinderachse stimmt jeweils auf 4^{o} genau mit der [110]-Achse überein. Die Reinheit der Kristalle wird von den Herstellern [a] mit 99.95 % angegeben.

Zur Bearbeitung werden die Endflächen der Proben zunächst funkenerosiv vorbearbeitet. Die dabei erzielte Planparallelität von $\pm 20\,\mu$ reicht noch nicht aus. Daher erfolgen drei Feinschliffgänge mit Borcarbid (Korngrößen 10 µ, 3 µ und 1 µ) in einer Zweischeibenläppmaschine [b]. Die dabei erzielte Planparallelität ist weit besser als 1 µ über einen Durchmesser von 1.2 cm [c].

Die durch die Bearbeitung hervorgerufenen Verunreinigungen werden durch 36-stündiges Tempern bei etwa 1400 K und 10^{-8} Torr und anschließendem langsamen Abkühlen ($\Delta T/\Delta t \approx 30$ K/h) weitgehend beseitigt.

Danach werden die Einkristalle in die Cu-Hülse mit Kanadabalsam eingebettet und der Transducer aufgekittet. Bei der Auswahl des Transducerkittes erweist sich eine Polysulfidverbindung [d] als geeignet.

Die Transducer sind X-Cut-Quarze [e] von 8 mm Ø, deren eine Seite vollständig vergoldet ist. Ihre Resonanzfrequenz im Grund-

---

a) MRC
b) Spezima FL 10 K
c) Mahr Dickenmeßgerät, Auflösung $\pm 0.1\,\mu$
d) Thiokol LP 32
e) Roditi

mode liegt bei 14 MHz bzw. 20 MHz . Die Planparallelität der Quarzflächen ist besser als 0.14 μ . Bei hinreichend dünnen Kittschichten und $B_o = 0$ liegt die Resonatorgüte Q_a für $\nu_o = 20$ MHz bei $2 \cdot 10^4$ und für 42 MHz bei $4 \cdot 10^4$. Zur Orientierung der Einkristalle und zur Untersuchung der geschliffenen Flächen wurden Lauediagramme angefertigt.

3.4. NAR-Detektoren

Die Eigenschaften der für diese Untersuchungen entwickelten NAR-Detektoren sollen kurz erläutert werden.

3.4.1. Differentialbrücke [38)42)]

Ist Z_a die elektrische Impedanz des mechanischen Resonators, C_o die Transducereigenkapazität, dann stellt Abb.4 die Schaltung einer für NAR-Untersuchungen geeigneten Differentialbrükke dar.

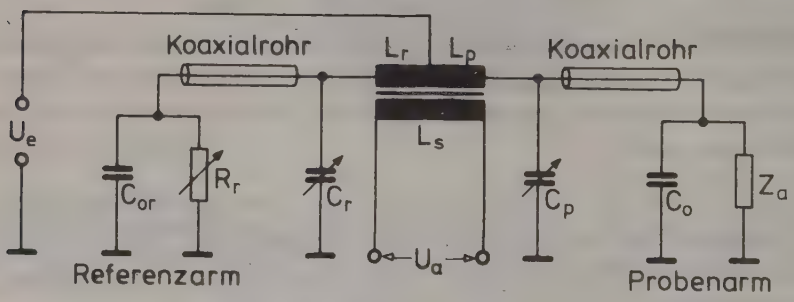


Abb.4 Differentialbrücke

Bezeichnet man die Impedanz des Referenzarmes mit Z_r und die des Probenarmes mit Z_p, dann gilt

$$\frac{1}{Z_r} = i\omega (C_r + C_{or} + C_k) + \frac{1}{R_r}$$

$$\frac{1}{Z_p} = i\omega (C_p + C_o + C_k) + \frac{1}{Z_a} \qquad (3.1)$$

Dabei sind C_r und C_p veränderliche Kapazitäten, die zur Abstimmung auf eine geeignet gewählte Resonanzstelle des mechanischen Resonators erforderlich sind. C_k ist die Kapazität der Koaxialrohre, die aus Symmetriegründen möglichst baugleich sein sollten, und C_{or} die zu C_o analoge Kapazität.

Sind L_r und L_p die Induktivitäten und N_r und N_p die entsprechenden Windungszahlen der Primärspulen und ist L_s die Induktivität und N_s die Windungszahl der Sekundärspule sowie K_s der Kopplungsfaktor zwischen Primär- und Sekundärseite des Transformators, dann gilt für den streng symmetrischen Aufbau ($N_r = N_p$, $L_r = L_p$ sowie $C_o = C_{or}$) für die Ausgangsspannung

$$U_a = U_e K_s \frac{N_s}{N_p} i\omega L_p \cdot \cdot \frac{(\frac{1}{Z_a} - \frac{1}{R_r}) + i\omega (C_p - C_r)}{[1 - \omega^2 L_p (C_r + C_p + 2C_k + 2C_o)] + i\omega L_p (\frac{1}{Z_a} + \frac{1}{R_r})} \qquad (3.2)$$

Wählt man

$$C_p = C_r \,, \quad R_r = Z_a(\omega=\omega_n) \equiv R_a$$

und (3.3)

$$\omega = \omega_n = [2L_p(C_p + C_k + C_o)]^{-1/2}$$

wobei $\omega_n/2\pi$ die Resonanzfrequenz im akustischen Mode n ist, dann ruft eine Änderung der Impedanz eine Änderung der Ausgangsspannung U_a hervor

$$\Delta U_a = - U_e K_B \frac{\Delta Z_a}{R_a} \quad \text{mit} \quad K_B = \frac{K_s N_s}{2 N_p} \qquad (3.4)$$

Die Brücke enthält als wesentlichen Bauteil einen Differenztransformator mit Schalenkern [a] ($K_s \approx 0{,}7$).

Magnetische Streufelder beeinflussen in ungünstiger Weise die Eigenschaften dieser Kerne. Besonders bei Messungen in hohen Feldern sind daher lange Zuleitungen erforderlich, deren Kapazitäten den Frequenzbereich der Brücke begrenzen. Die Eigenka-

---

a) Siemens, Typ B 65531 - L 16

pazität der verwendeten Probenhalterung (einschließlich Zuleitungskapazität) liegt bei 35 pF und läßt mit handelsüblichen Kernen (kleinster A_L-Wert 16 nH /(Windungszahl)^2) bei jeweils 4 Windungen für Primär- und Sekundärseite Frequenzen nur bis etwa 40 MHz zu. Jedoch treten bei diesen Frequenzen zusätzliche Resonanzen auf, die zu Abweichungen von dem durch (3.2) beschriebenen Verhalten der Ausgangsspannung führen können.

Das mit Hilfe eines Frequenzanalyzers erhaltene Bild der gleichgerichteten Brückenausgangsspannung (Abb.5) weicht daher von dem zu erwartenden symmetrischen Verlauf ab. Die Brücke ist so eingestellt, daß $\omega/2\pi = 41.633$ MHz ungefähr mit einer mechanischen Resonanzstelle zusammenfällt. Der Frequenzabstand der verschiedenen Resonanzstellen, der durch die erlaubten k-Werte gegeben ist, beträgt etwa 255 kHz .

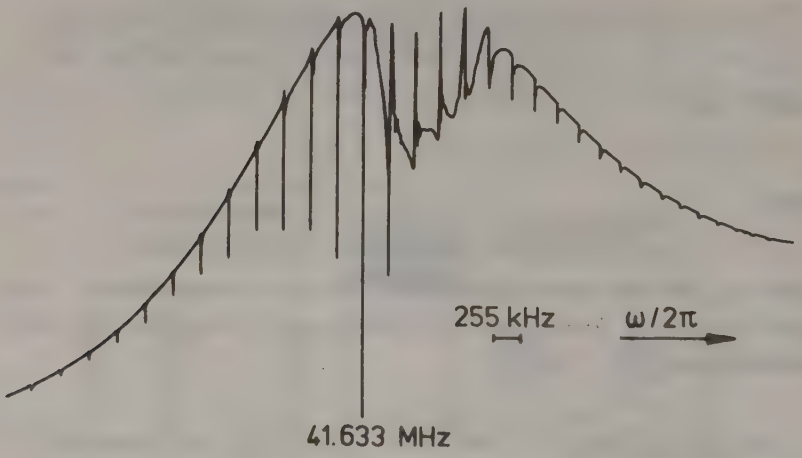


Abb.5 Gleichgerichtete Ausgangsspannung der Differentialbrücke

3.4.2. Reflexionsfaktormeßbrücke

Bei NAR-Untersuchungen in hohen Feldern bei Frequenzen oberhalb von 30 MHz erweist sich die Reflexionsfaktormeßbrücke [a] der Differentialbrücke als überlegen. Das Prinzip dieser Brükke ist in Abb.6 dargestellt.

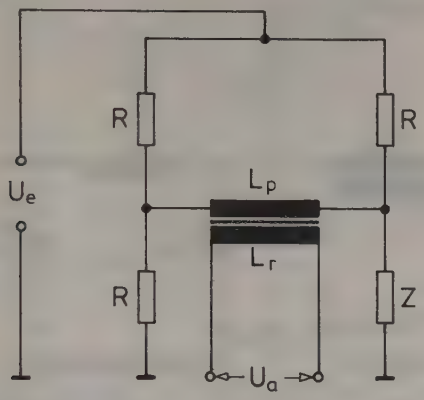


Abb.6 Reflexionsfaktormeßbrücke

Ist der Brückeneingang und -ausgang jeweils mit dem Widerstand R (hier R = 75 Ω) abgeschlossen, dann gilt für die Ausgangsspannung (Anhang B.1.)

$$U_a = \frac{U_e}{8} \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{Z}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{Z}} \qquad (3.5)$$

Wählt man an einer Resonanzstelle ω_o von Z $Z(\omega=\omega_o) = R$, dann ergibt sich bei einer Änderung der Impedanz Z für die Änderung der Ausgangsspannung

$$\Delta U_a = - \frac{U_e}{16} \frac{\Delta Z}{R} \qquad (3.6)$$

Um die Reflexionsfaktormeßbrücke als NAR-Detektor einzusetzen, wird die elektrische Impedanz Z_a der Probe, die Transducerka-

---

a) Siemens, F-Nr. S 45034 - R 273

pazität C_o und die Kabelkapazität C_k der Zuleitung insgesamt auf den Widerstand Z = R angepaßt. Diese Anpassung kann, da sie mit einem passiven Netzwerk vorgenommen wird (Abb.7), aufgrund der Vierpoltheorie durch eine Transformationsmatrix beschrieben werden.

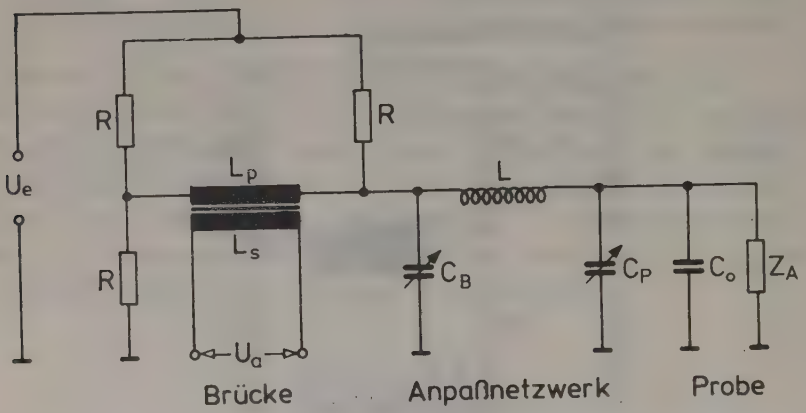


Abb.7 Reflexionsfaktormeßbrücke als NAR-Detektor

Die gleichgerichtete Brückenausgangsspannung zeigt in Abhängigkeit von der Frequenz den in Abb.8 dargestellten Verlauf, der qualitativ im Anhang B. erläutert wird. Eine Änderung der elektrischen Impedanz der Probe transformiert sich in gleicher Weise; es gilt an einer Resonanzstelle des mechanischen Resonators $[\omega = \omega_n, \quad Z_a(\omega=\omega_n) = R_a]$

$$\frac{\Delta Z}{R} = \frac{\Delta Z_a}{R_a}$$

und

$$\Delta U_a = - K_B U_e \frac{\Delta Z_a}{R_a} \qquad \text{mit} \qquad K_B = \frac{1}{16} \tag{3.7}$$

Das passive Anpaßnetzwerk besteht aus einem π-Glied mit fester Induktivität L und zwei abstimmbaren Kondensatoren (C_B, C_P).

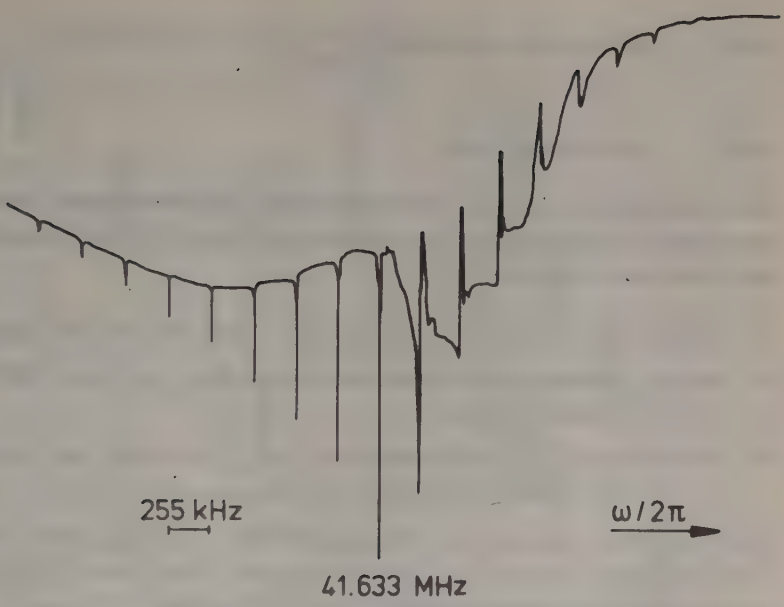


Abb.8 Gleichgerichtete Ausgangsspannung der Reflexionsfaktormeßbrücke

Bei geeigneter Wahl der Bauelemente (Luftspule sowie nichtmagnetische Leuchtdioden [a)] als Kondensatoren) kann das Anpaßnetzwerk in die unmittelbare Nähe der Probe plaziert werden. Die Verbindung zwischen Brücke und Anpaßnetzwerk erfolgt durch ein Kabel mit passivem Wellenwiderstand (hier $Z_L = 75\,\Omega$), und es ist daher bei vernachlässigbaren Verlusten möglich, die Brücke weit außerhalb des Streufeldes aufzustellen. Durch diese Anordnung kann der volle Frequenzbereich der Brücke (Grenzfrequenz 200 MHz) ausgenutzt werden. Da der Brückenausgang im Gegensatz zur Differentialbrücke niederohmig ist, können die Signale ohne Zwischenschaltung eines Impedanzwandlers direkt niederohmig verstärkt werden.

Über den erfolgreichen Nachweis akustischer Kernspinübergänge bei 65 MHz mit Hilfe dieser Reflexionsfaktormeßbrücke ist bereits berichtet worden [16)].

---

a) HP 5082 - 4403

3.5. NAR-Brückenspektrometer

3.5.1. Feldeinstellung

Die Untersuchung der beiden möglichen NAR-Übergänge ($|\Delta m| = 1$ und $|\Delta m| = 2$) eines Isotops erfolgt aus praktischen Erwägungen bei gleicher Feldstärke.

Es stehen zwei Transducerserien zur Anregung zur Verfügung.

1. Serie: Frequenz im Grundmode bei 20 MHz , geeignet für Übergänge $|\Delta m| = 1$
2. Serie: Frequenz im Grundmode 14 MHz , Frequenz der Oberwelle bei 42 MHz , geeignet für Übergänge $|\Delta m| = 2$

Für die Untersuchung der Übergänge $|\Delta m| = 1$ eignet sich bei den zur Verfügung stehenden Resonatoren ein akustischer Mode, dessen Resonanzfrequenz bei 28 °C bei 20.818 MHz liegt. Das statische Magnetfeld B_o wird daher für ^{97}Mo auf den Wert von 73.059 kG eingestellt, damit die NAR-Übergänge jeweils etwa in der Mitte des Sweepbereichs beobachtet werden können. Bei gleicher Temperatur (28 °C) zeigt bei Anregung der ersten Oberwelle eines 14 MHz-Transducers der entsprechende Mode des akustischen Resonators eine Resonanzfrequenz von nur 41.626 MHz . Da die vorhandene Sweepspule keine ausreichende Feldvariation zuließ, wurde daher die Temperatur des Resonators variiert. Durch Erniedrigung der Temperatur auf etwa 18 °C bis 20 °C kann die Resonatorfrequenz auf den erforderlichen Wert erhöht werden, so daß zu beobachtende Übergänge $|\Delta m| = 2$ ebenfalls in der Mitte des Sweepbereichs erscheinen sollten.

3.5.2. NAR-Nachweis

Einige Funktionselemente des Spektrometers - insbesondere Verstärker und Brückendetektoren - können aufgrund ihrer Spezifikationen nur für einen der beiden Frequenzbereiche eingesetzt werden. Das Prinzip des NAR-Nachweises ist jedoch durch ein für beide Bereiche gültiges Blockschaltbild darstellbar (Abb.9).

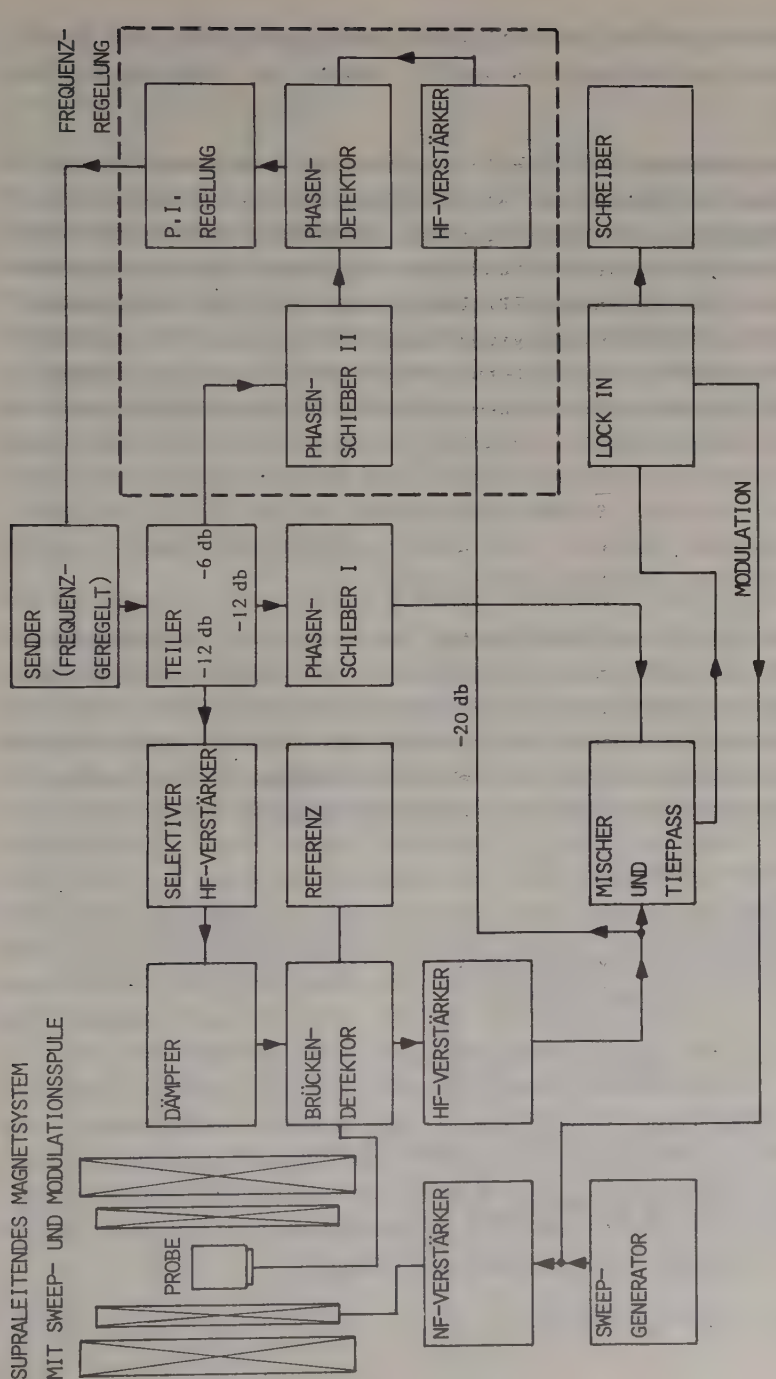


Abb.9 Hochfeld-NAR-Spektrometer

Es besteht aus zwei wesentlichen Funktionsgruppen, von denen die eine dem NAR-Nachweis und die andere der Frequenzregelung dient.

Die Beschreibung der jeweils verwendeten Funktionselemente ist im Anhang B.2. enthalten. Als Generator dient ein durch eine Gleichspannung in seiner Frequenz regelbarer Sender. Mit dem selektiven Hf-Verstärker und dem Dämpfungsglied am Brückeneingang wird die gewünschte Probenspannung (die bei Abstimmung gleich der Brückeneingangsspannung ist) eingestellt. Der selektive Hf-Verstärker ist nur erforderlich, wenn mit Hilfe höherer Transducerspannungen und damit größeren Strainamplituden Sättigungseffekte beobachtet werden sollen. Über den Transducer wird der gewünschte akustische Mode im mechanischen Resonator angeregt. Stimmen Kernspinübergangsfrequenz und Generatorfrequenz überein, dann ändert sich infolge der Kernspinübergänge die Brückenausgangsspannung.

Der Nachweis einer Änderung ΔU_a der Brückenausgangsspannung erfolgt mit einem multiplikativen Mischverfahren, bei dem die Brückeneingangsspannung U_e nach Phasendrehung um den Winkel $\delta + \pi$ multiplikativ mit der verstärkten Brückenausgangsspannung gemischt wird. Es gilt für den Gleichspannungs- bzw. Niederfrequenzanteil der Mischerausgangsspannung

$$U_M = - K_M \, \mathrm{Re}(U_e^* U_a e^{-i\delta}) \tag{3.8}$$

und damit nach (3.4) bzw. (3.7) im abgestimmten Zustand der Brücken für die Signalspannung (K_M = Mischerkonstante) bei konstanter Eingangsspannung

$$U_S = \Delta U_M = K_B K_M |U_e|^2 \, \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta Z_a}{R_a} e^{-i\delta}\right)$$

Wegen (2.36) folgt dann mit $K_B K_M = K_d$

$$U_S = |U_e|^2 K_d Q_a \, \mathrm{Re}(i \chi_a e^{-i\delta})$$

Für $\delta = 0$ ergibt sich der Realteil von χ_a

$$U_S = |U_e|^2 K_d Q_a \{\chi_a''\} \tag{3.9}$$

und für $\delta = \pi/2$ der Imaginärteil von χ_a

$$U_S = |U_e|^2 K_d Q_a \{\chi_a''\} \qquad (3.10)$$

Der niederfrequente Spektralanteil der Signalspannung, der mit dem 37 Hz modulierten Magnetfeld korrelliert, wird mit einem phasenempfindlichen Detektor (Lock In) nachgewiesen. Zum Abtasten der akustischen Kernresonanzkurve muß entweder die Schallfrequenz oder das den Termabstand des Spinsystems bestimmende Magnetfeld gesweept werden. In unserem Fall kommt jedoch nur letztere Methode in Betracht, da die Linienbreite der Kernresonanzkurve mit der Halbwertsbreite des akustischen Resonators vergleichbar ist.

3.5.3. Frequenzregelung

Für Molybdän wird bei einer Frequenz von etwa 40 MHz im Temperaturbereich um T = 300 K ein Temperaturkoeffizient für die Resonanzfrequenz des akustischen Resonators $\Delta\omega_n/2\pi\Delta T \approx 1$ kHz/K gemessen. Da die Bandbreite des mechanischen Resonators einige hundert Hertz beträgt, ist es nötig, die durch die Temperaturschwankungen hervorgerufene Änderung der Brückenausgangsspannung durch geeignete Maßnahmen zu verringern. Das geschieht einerseits mit der bereits erläuterten Temperaturstabilisierung, die die Temperaturschwankungen des Resonators während fünf Minuten kleiner als 1/100 Grad hält, und andererseits durch eine Frequenzregelung, die den Sender auf die gewählte Resonanzfrequenz des mechanischen Resonators synchronisiert. Zur Frequenzregelung dient ein Phasenvergleich zwischen einem Teil der verstärkten Brückenausgangsspannung und der Brückeneingangsspannung. Die der Phasendifferenz proportionale Gleichspannung am Ausgang des Phasendetektors wird über einen Tiefpaß und eine Proportional-Integral-Regelung dem Sender zugeführt und stellt die Frequenz des Senders automatisch auf die mechanische Resonanzfrequenz ein (Regelabweichung < 10 Hz/h).

4. MESSPRINZIP

Das in diesem Abschnitt geschilderte Meßprinzip zur Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten aus dem Übergang $|\Delta m| = 1$ ist dann anwendbar, wenn beide akustischen Kernresonanzprozesse (Dipol- und Quadrupol-NAR) beobachtbar sind. Zusätzlich darf eine Winkelabhängigkeit der Linienform und Linienbreite beider am Übergang beteiligten Prozesse nicht vorliegen. Stimmen Linienform und Linienbreite des Dipol- und Quadrupolübergangs auch noch überein, wie es bei Molybdän der Fall ist (vgl. Abschnitt 5.2.3.), dann kann die Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten direkt aus der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ erfolgen.

4.1. Bestimmung von $(S_{11} - S_{12}) / S_{44}$

Aus der Messung der drei in Abschnitt 2 diskutierten Winkelabhängigkeiten der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ wird zunächst das Verhältnis $(S_{11} - S_{12})/S_{44}$ der beiden in kubischen Kristallen unabhängigen Komponenten $S_{11} - S_{12}$ und S_{44} bestimmt. Durch geeignete Auswahl der Winkel ($\Theta = 45^{\circ}$ in (2.38a,b) und (2.40), sowie $\Theta = 90^{\circ}$ in (2.38c)) kann dieses Verhältnis ohne Kenntnis der Intensität des Dipolsignals berechnet werden. Dieses Verfahren kann durch die direkte Bestimmung des Verhältnisses aus dem Übergang $|\Delta m| = 2$ kontrolliert werden, da dort reine Quadrupolwechselwirkung vorliegt. Wegen des Alpher-Rubin-Effekts ist die Güte $Q_a = Q_a(\Theta)$ winkelabhängig. Die durch das Brückenverfahren detektierte von Kernspinübergängen verursachte Impedanzänderung (2.36) weist so eine zusätzliche Θ-Abhängigkeit auf. Daher ist es erforderlich, zusätzlich die Winkelabhängigkeit der Güte zu untersuchen.

4.2. Separation von Dipol- und Quadrupolanteil

Das Verhältnis $(S_{11} - S_{12})/S_{44}$ erlaubt zunächst in der Anordnung $\vec{B}_o \perp [\bar{1}11]$ (vgl. (2.38c) und (2.40)) die Separation von Dipol- und Quadrupolanteil. Mit Hilfe des so bestimmten Dipolanteils kann bei den beiden übrigen Winkelabhängigkeiten ($\vec{B}_o \perp [001]$ und $\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]$) ebenfalls der reine Quadrupolanteil nach (2.34) separiert werden.

4.3. Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten

Die Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten erfolgt aus dem Verhältnis der Intensitäten von Quadrupol- und Dipolsignal des Übergangs $|\Delta m| = 1$ nach (2.38) und (2.40) mit (3.9). Dabei fallen sämtliche Spektrometereigenschaften sowie die Güte Q_a heraus wenn beide Signale beim gleichen Winkel gemessen werden. Bei höheren Meßfrequenzen, bei denen die Absorptionskurve des mechanischen Resonators durch Nebenmoden deformiert wird, ist dieses Meßverfahren von Vorteil, da der Fehler bei der Gütebestimmung relativ groß ist. Es bleibt nur das Verhältnis der Suszeptibilitäten. Die Dipolsuszeptibilität kann bei Kenntnis der Linienform sowie des Faktors ß nach (2.40) berechnet werden. Das Verhältnis der Signalintensitäten liefert das Produkt aus Quadrupolmoment und dem Betragsquadrat von Linearkombinationen der S-Tensorkomponenten. Bei bekanntem Quadrupolmoment können dann die S-Tensorkomponenten bis auf das Vorzeichen bestimmt werden.

4.4. Bestimmung von ß

Die Berechnung des für die Linienform des Dipolsignals erforderlichen Faktors ß kann nach (2.26) erfolgen und setzt die Kenntnis von Schallgeschwindigkeit und Leitfähigkeit voraus. Da diese Größen von der Orientierung und der Reinheit der Probe abhängen, ist es zweckmäßig, den Wert für ß durch Messungen zu überprüfen.

5. MESSERGEBNISSE

5.1. Alpher-Rubin-Effekt in Molybdän

5.1.1. Winkelabhängigkeit der Resonatorfrequenz

Abb.10 zeigt die Resonatorfrequenz (also die Resonanzfrequenz des akustischen Resonators) als Funktion des Winkels Θ zwischen Magnetfeldrichtung und Zylinderachse der Probe, die mit der [110]-Richtung des Kristalls zusammenfällt. Die Werte sind bei Zimmertemperatur bei einer Feldstärke von 73.06 kG und einer Frequenz von etwa 20.8 MHz im abgestimmten Zustand des Brückendetektors ($\omega = \omega_n$) gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse bei etwa doppelter Frequenz jedoch unter sonst gleichen Bedingungen zeigt Abb.11. Die durchgezogene Linie stellt den nach der Alpher-Rubin-Theorie (2.26) berechneten theoretischen Verlauf dar, wobei sich optimale Anpassung an die experimentellen Werte ergibt, wenn

$$\beta_1 = 0.14 \quad \text{bei} \quad 20.8\ \text{MHz} \tag{5.1}$$

und

$$\beta_2 = 0.28 \quad \text{bei} \quad 41.6\ \text{MHz} \tag{5.2}$$

gesetzt wird. Die Berechnung von β_j nach (2.26) liefert für $T = 300\ K$ mit [75]

$$\sigma = 1.77 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-2}\text{s}$$

und [68]

$$c_s([110]) = 6.45 \cdot 10^5\ \text{cm s}^{-1}$$

für beide Fälle gute Übereinstimmung; die Abweichung zwischen experimentellen Werten und der nach (2.26) berechneten Kurve liegt unter 2 %. Mit $\Delta\omega_n = \omega_n(\Theta) - \omega_{no}$ und $\omega_{no} = \omega_n(\Theta=0)$ ergibt sich

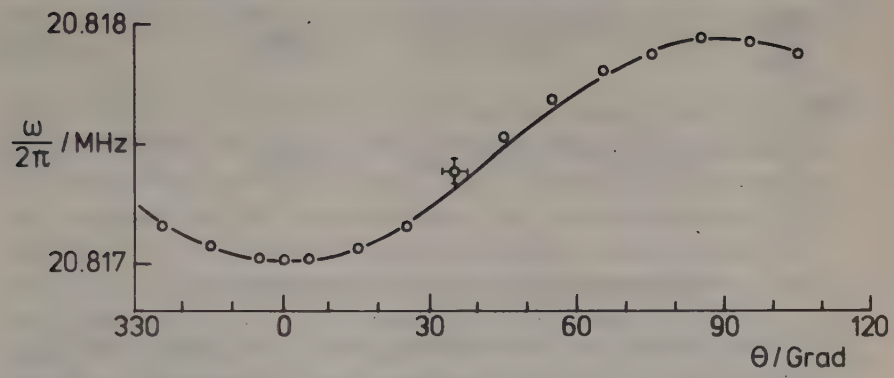


Abb.10 Winkelabhängigkeit der Resonatorfrequenz in Molybdän bei 20.8 MHz , B_o = 73.06 kG , T = 300 K , longitudinaler Schall längs der [110]-Achse; o gemessen, —— berechnet.

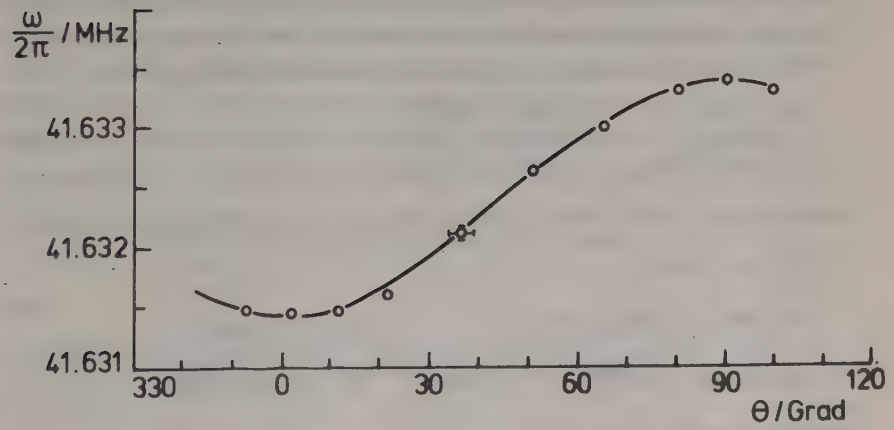


Abb.11 Winkelabhängigkeit der Resonatorfrequenz in Molybdän bei 41.6 MHz , B_o = 73.06 kG , T = 300 K , longitudinaler Schall längs der [110]-Achse; o gemessen, —— berechnet.

für die relative Frequenzänderung des mechanischen Resonators

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{no}} = 4.90 \cdot 10^{-5} \sin^2\Theta \quad \text{bei} \quad 20.8\,\text{MHz} \qquad (5.3)$$

bzw.

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{no}} = 4.63 \cdot 10^{-5} \sin^2\Theta \quad \text{bei} \quad 41.6\,\text{MHz} \qquad (5.4)$$

5.1.2. Winkelabhängigkeit der Grunddämpfung

Die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Grunddämpfung (2.26) erfolgt im allgemeinen mit einer Pulsmethode, bei der durch Messung der Phononlebensdauer τ über die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{2\, c_s\, \alpha} \qquad (5.5)$$

der Schallabsorptionskoeffizient α bestimmt werden kann.

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Brückenspektrometer ist es jedoch auch möglich, die Winkelabhängigkeit der Grunddämpfung zu untersuchen. Dabei wird die Bestimmung von α auf die Messung des akustischen Widerstandes R_a der Probe zurückgeführt. Im abgestimmten Zustand der Brücken ($\omega = \omega_n$) gilt

$$\left(\frac{\Delta Z_a(\Theta)}{Z_{ao}}\right)_{\omega=\omega_n} = \frac{\Delta R_a(\Theta)}{R_{ao}} = \frac{\Delta\alpha(\Theta)}{\alpha_o} \qquad (5.6)$$

wobei wegen (5.3) und (5.4) $\Delta\omega_n/\omega_{no}$ vernachlässigt wird und

$$R_a = Z_a(\omega=\omega_n)\,,$$

$$\Delta R_a(\Theta) = R_a(\Theta) - R_{ao}\,, \qquad R_{ao} = R_a(\Theta=0)\,,$$

$$\Delta\alpha(\Theta) = \alpha(\Theta) - \alpha_o \quad \text{und} \quad \alpha_o = \alpha(\Theta=0)$$

gesetzt ist.

Bei der Differentialbrücke kann der akustische Widerstand durch Messung des Referenzwiderstandes R_r erfolgen. Dies erfordert gerade bei höheren Frequenzen einen möglichst symmetrischen Aufbau der Brückenzweige, worauf bereits in Abschnitt 3 hingewiesen wurde.

Bei der Reflexionsfaktormeßbrücke kann der akustische Widerstand aus dem Verhältnis der Kapazitäten nach (B.6) ermittelt werden.

In Abb.12 bzw. in Abb.13 sind die akustischen Widerstände als Funktionen des Winkels zwischen Magnetfeld und Zylinderachse der Probe dargestellt. Sie sind unter den gleichen Bedingungen gewonnen wie die Meßergebnisse des vorangegangenen Abschnitts. Die jeweils durchgezogene Linie stellt wieder die durch die Alpher-Rubin-Theorie berechnete Abhängigkeit dar. Optimale Anpassung an die Meßergebnisse werden auch hier durch die bereits diskutierten Werte für ß (5.1), (5.2) erzielt. Für $\alpha_o = \alpha(\Theta=0)$ folgt aus (5.5) mit $\omega_n \approx \omega_{no}$ (vgl. (5.3) bzw. (5.4))

$$\alpha_o = \frac{\omega_n}{2 c_s Q_{ao}} \tag{5.7}$$

worin ω_n die Resonatorfrequenz und $Q_{ao} = \omega_n \tau$ die Güte bei $\Theta = 0$ bedeuten. Wie im folgenden Abschnitt noch gezeigt wird, ist die Bestimmung von Q_{ao} bei höheren Frequenzen wegen zusätzlich auftretender Nebenresonanzen des mechanischen Resonators mit einem relativ großen Fehler belastet. Außerdem wird der Wert auch von der Dicke der Kittschicht zwischen Probe und Transducer beeinflußt, wodurch insgesamt Schwankungen bis zu 10 % auftreten können. Die relative Änderung des akustischen Widerstandes und damit die relative Änderung des Schallabsorptionskoeffizienten ergibt bei 73.06 kG

$$\frac{\Delta\alpha(\Theta)}{\alpha_o} = \frac{\Delta R_a(\Theta)}{R_{ao}} = 0.3 \sin^2\Theta \quad \text{bei} \quad 20.8\ \text{MHz} \tag{5.8}$$

und

$$\frac{\Delta\alpha(\Theta)}{\alpha_o} = \frac{\Delta R_a(\Theta)}{R_{ao}} = 1.1 \sin^2\Theta \quad \text{bei} \quad 41.6\ \text{MHz} \tag{5.9}$$

Daraus folgt für die Winkelabhängigkeit der Grunddämpfung mit den Werten für Q_{ao} aus dem folgenden Abschnitt

$$\Delta\alpha(\Theta) = 1.4 \cdot 10^{-3} \sin^2\Theta\ \text{cm}^{-1} \quad \text{bei} \quad 20.8\ \text{MHz} \tag{5.10}$$

und

$$\Delta\alpha(\Theta) = 5.2 \cdot 10^{-3} \sin^2\Theta\ \text{cm}^{-1} \quad \text{bei} \quad 41.6\ \text{MHz} \tag{5.11}$$

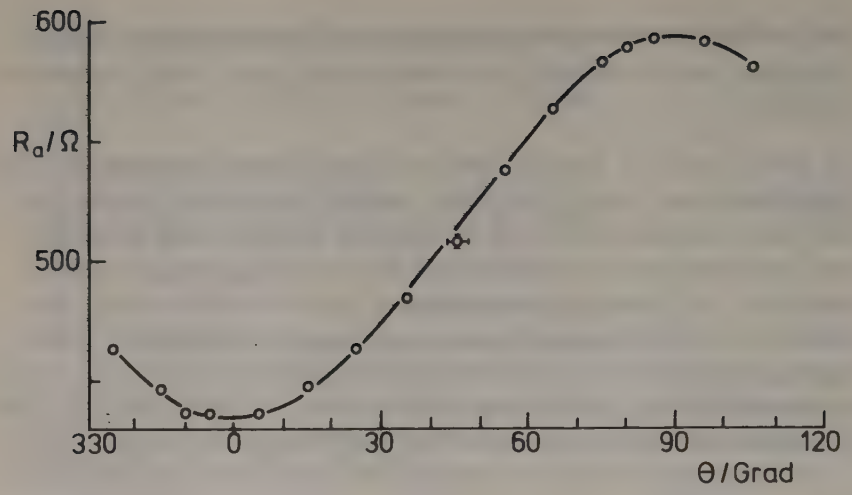


Abb.12

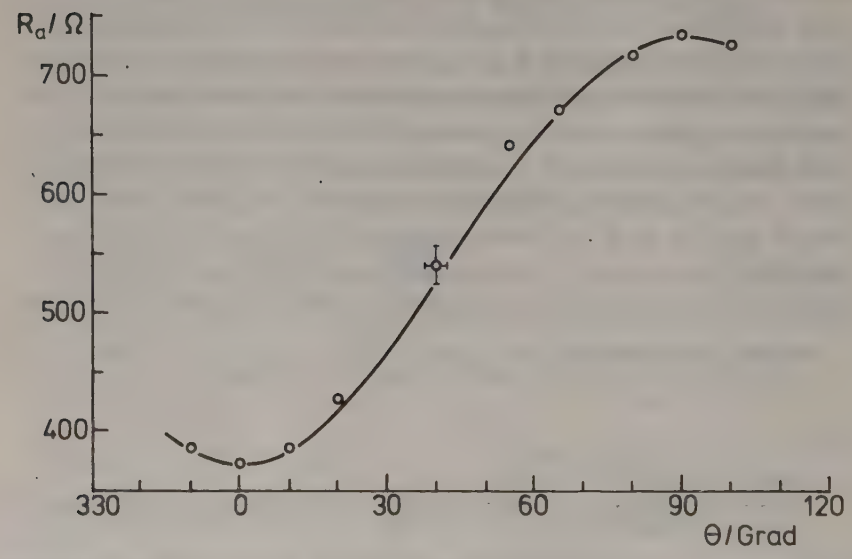


Abb.13

Winkelabhängigkeit des akustischen Widerstandes R_a in Molybdän bei 20.8 MHz (Abb.12) und 41.6 MHz (Abb.13), B_o = 73.06 kG, T = 300 K, longitudinaler Schall längs der [110]-Achse; o gemessen, —— berechnet.

5.1.3. Winkelabhängigkeit der Resonatorgüte

Abb.14 und Abb.15 zeigen die Winkelabhängigkeit der Güte des mechanischen Resonators bei den jeweiligen Meßfrequenzen. Die Güte Q_a kann aus der Halbwertsbreite $\delta\omega_n$ der Absorptionskurve des mechanischen Resonators gewonnen werden *)

$$Q_a = \frac{\omega_n}{\delta\omega_n} \qquad (5.12)$$

Zur Messung von $\delta\omega_n$ wird die Frequenz des Hf-Senders (vgl. Abschnitt 3.) durch eine äußere Spannung, die von einem Funktionsgenerator [a] vorgegeben wird, zeitlinear variiert. Abb.16 zeigt das Verhalten der mit einem Frequenzanalyzer [b] linear gleichgerichteten Brückenausgangsspannung für zwei verschiedene Winkel ($\omega/2\pi \approx 41.6$ MHz , $B_o = 73.06$ kG) . Jeweils zur höheren Frequenz weicht die Meßkurve von dem zu erwartenden lorentzförmigen Verlauf ab.

Um den Fehler bei der Bestimmung der Güte, der durch die Nebenmoden hervorgerufen wird, möglichst gering zu halten, wird nur die niederfrequente Seite (Grundlinie bis Extremum) zur Bestimmung herangezogen, da sie lorentzförmig verläuft. Für $\delta\omega_n$ wird dann die doppelte Breite des Abstandes auf der Frequenzachse zwischen Extremwert (hier Minimum) und der Stelle des $1/\sqrt{2}$-fachen Wertes des Extremums in (5.12) eingesetzt. Aus $Q_a = \omega_n\tau$ folgt mit (5.5) in guter Näherung ($\Delta\omega_n/\omega_{no} \ll 1$)

$$\frac{\Delta Q_a(\Theta)}{Q_{ao}} + 1 = \left(\frac{\Delta\alpha(\Theta)}{\alpha_o} + 1\right)^{-1}$$

bzw. (5.13)

$$\frac{\Delta Q_a(\Theta)}{Q_{ao}} + 1 = \left(\frac{\Delta R_a(\Theta)}{R_{ao}} + 1\right)^{-1}$$

wobei $\Delta Q_a(\Theta) = Q_a(\Theta) - Q_{ao}$ gesetzt ist.

---

a) Wavetek, Mod. 133

b) HP Frequenzanalyzer Mod. 8552 A / 8553 L

*) Unter der Voraussetzung eines lorentzförmigen Verlaufs der Absorptionskurve des mechanischen Resonators ist die Beziehung $Q_a = \omega_n/\delta\omega_n$ mit der Definition $Q_a = \omega_n\tau$ verträglich.

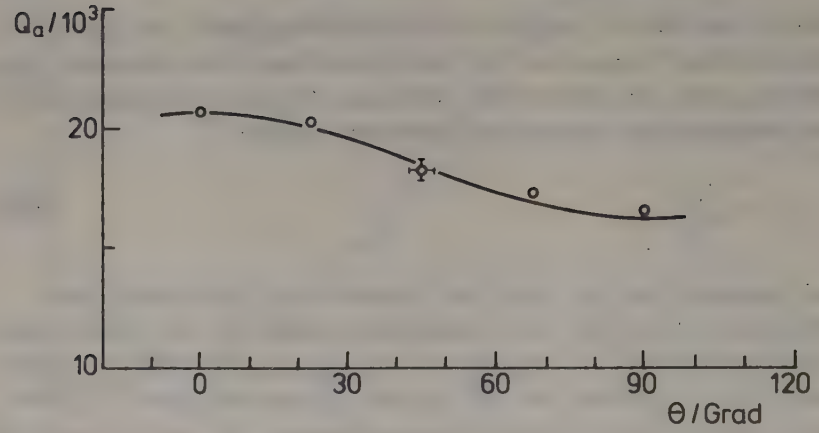


Abb.14

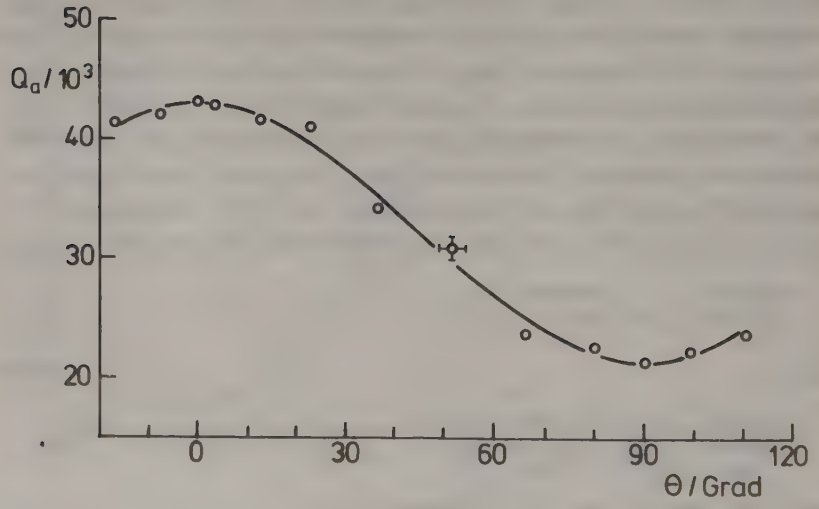


Abb.15

Winkelabhängigkeit der Güte Q_a in Molybdän bei 20.8 MHz (Abb.14) und 41.6 MHz (Abb.15), B_o = 73.06 kG , T = 300 K , longitudinaler Schall längs der [110]-Achse; o gemessen, —— berechnet (siehe Text).

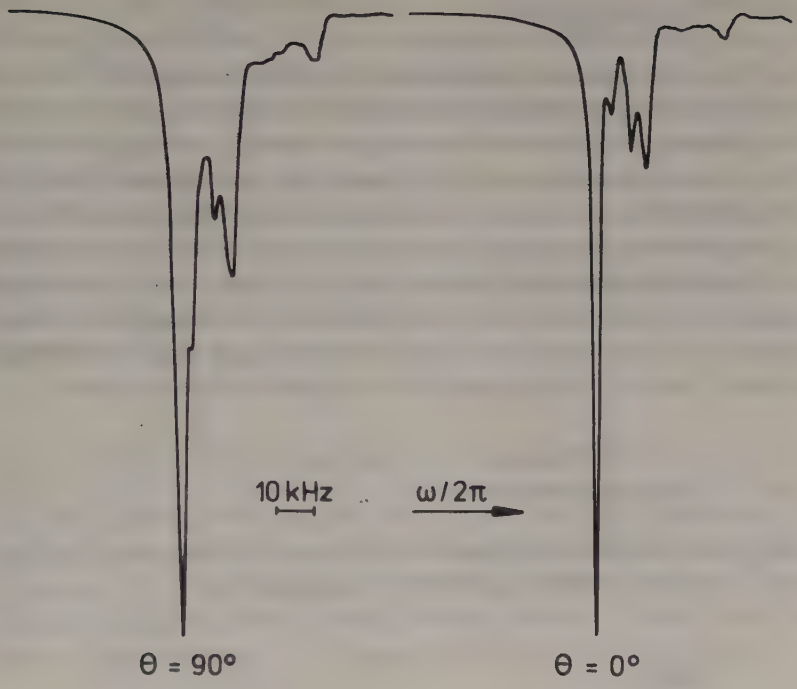


Abb.16 Absorptionskurve des mechanischen Resonators bei 41.6 MHz und 73.06 kG

Mit den Werten für $\Delta R_a(\Theta)/R_{ao}$ aus (5.8) bzw. (5.9) ergibt sich

$$\frac{Q_a(\Theta)}{Q_{ao}} = \frac{1}{1 + 0.3 \sin^2\Theta} \quad \text{bei} \quad 20.8\ \text{MHz} \tag{5.14}$$

und

$$\frac{Q_a(\Theta)}{Q_{ao}} = \frac{1}{1 + 1.1 \sin^2\Theta} \quad \text{bei} \quad 41.6\ \text{MHz} \tag{5.15}$$

Diese Winkelfunktionen sind als durchgezogene Kurven in Abb.14 und Abb.15 eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist gut.

5.2. NAR-Messungen

Bei Winkelabhängigkeitsmessungen der NAR-Suszeptibilität konnte keine Winkelabhängigkeit sowohl der Linienbreite als auch der Linienform - sie ist stets gaußförmig - festgestellt werden (siehe Abschnitt 5.2.3.). Daher ist das Integral der Linienformfunktion z.B. mit dem Ordinatenabstand der Extremwerte der differenzierten Linienformfunktion oder mit dem Extremum der Linienformfunktion (Intensität) bis auf einen winkelunabhängigen konstanten Faktor gleich. Für die Auswertung kann daher auf eine Integration der detektierten Signale verzichtet werden, sofern Sättigungseffekte ausgeschlossen werden.

5.2.1. Sättigungsverhalten

In Abb.17 ist das Sättigungsverhalten des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo bei 20.8 MHz und 300 K dargestellt.

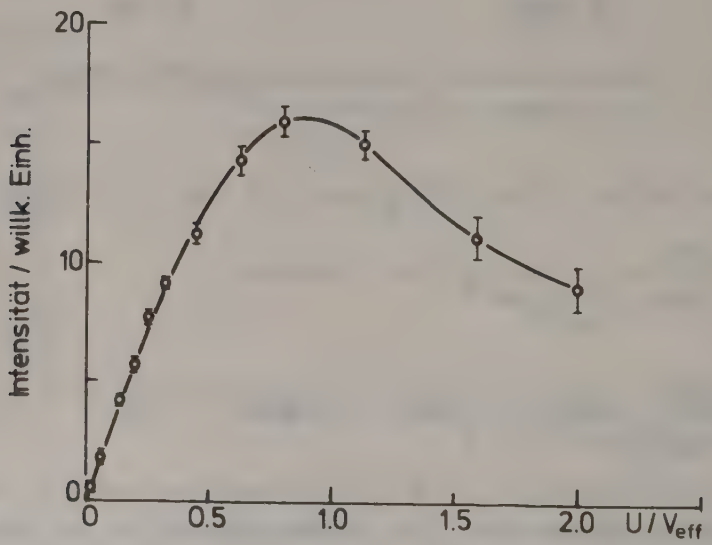


Abb.17 Sättigungsverhalten des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo. Die durchgezogene Linie stellt die Interpolationskurve dar.

Dabei ist die Signalintensität als Funktion der Transducerspannung aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt hier die Interpolationskurve dar. Als NAR-Detektor wurde eine Differentialbrücke verwendet. Die unterschiedlichen Fehlerbalken erklären sich aus dem mit zunehmender Transducerspannung anwachsenden Rauschen. Ähnliches Sättigungsverhalten ist auch beim Übergang $|\Delta m| = 2$ zu beobachten. Um bei Winkelabhängigkeitsmessungen und Linienformanalyse Sättigungseffekte auszuschließen, ist sowohl bei der Untersuchung der Übergänge $|\Delta m| = 1$ als auch der Übergänge $|\Delta m| = 2$ eine Transducerspannung unter 0.25 V_{eff} gewählt worden.

5.2.2. Winkelabhängigkeiten der Signalintensität

Die durch Kernspinübergänge hervorgerufene Signalspannung (3.9) und (3.10) ist auch von der Güte des mechanischen Resonators abhängig. Die Güte zeigt nach (5.14) und (5.15) eine nicht zu vernachlässigende Winkelabhängigkeit. Diese ist bei allen folgenden Darstellungen der Signalintensität berücksichtigt.

5.2.2.1. Übergänge $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo

Abb.18 sowie Abb.19 zeigen die Signalintensität des Absorptionssignals des Übergangs $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo als Funktion des Winkels zwischen Magnetfeldrichtung und Zylinderachse ([110]-Richtung) des Molybdänkristalls.

Abb.18 stellt die Winkelabhängigkeit der Signalintensität dar, bei der die $[\bar{1}10]$-Achse des Kristalls stets senkrecht zur Magnetfeldrichtung gewählt ist, Abb.19 die entsprechende Winkelabhängigkeit, bei der bei allen Winkeln Θ die [001]-Richtung des Kristalls stets senkrecht zur Magnetfeldrichtung justiert ist. Die Werte sind bei Zimmertemperatur mit der Reflexionsfaktormeßbrücke bestimmt. Die jeweils eingezeichnete Linie stellt die Anpassung der Theorie ((2.39a) sowie (2.39b)) an das Experiment unter Verwendung nur eines Fitparameters in vertikaler Richtung dar.

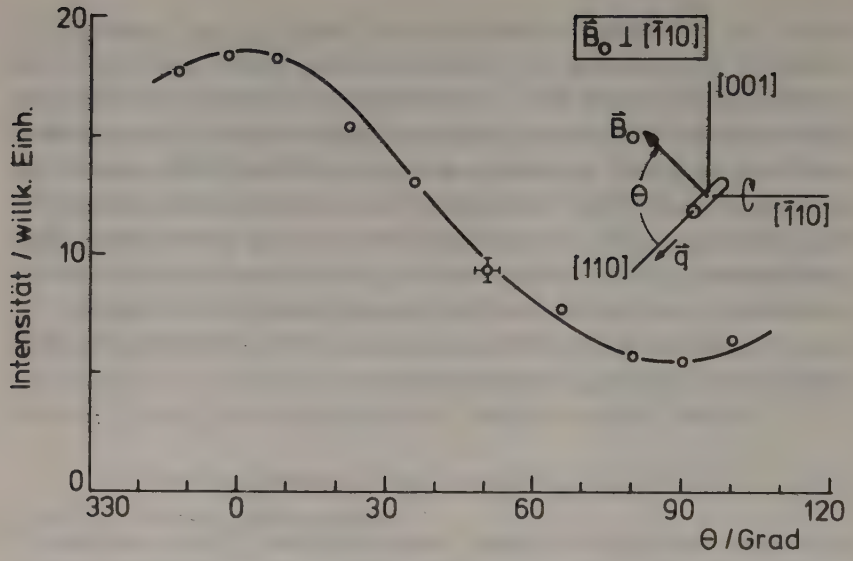


Abb.18 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

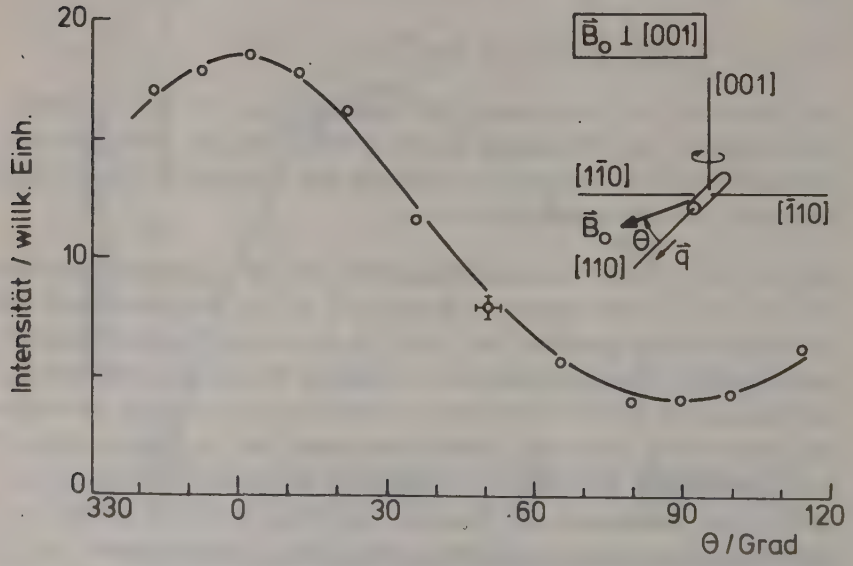


Abb.19 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

Aus den bei $\Theta = 0^{\circ}$ und $\Theta = 90^{\circ}$ erhaltenen Meßwerten ergibt sich aus (2.39a) ($\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]$, Abb.18) für das Verhältnis $\xi = (S_{11} - S_{12})/S_{44}$ der S-Tensorkomponenten entweder

$$\xi(\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]) = -5.6$$

oder (5.16)

$$\xi(\vec{B}_o \perp [\bar{1}10]) = -0.7$$

Die entsprechenden Werte, die sich nach (2.39b) aus der anderen gemessenen Orientierung ($\vec{B}_o \perp [001]$, Abb.19) ergeben, sind

$$\xi(\vec{B}_o \perp [001]) = -5.3$$

oder (5.17)

$$\xi(\vec{B}_o \perp [00\bar{1}]) = +9.3$$

(5.16) und (5.17) zeigen, daß jeweils die ersten Werte übereinstimmen und die übrigen verworfen werden müssen. Als Mittelwert für das Verhältnis der S-Tensorkomponenten folgt aus der Messung der Übergänge $|\Delta m| = 2$

$$\xi = \frac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}} = -5.5 \pm 15\,\% \qquad (5.18)$$

Der Fehler von ±15 % wird durch das Signal-Rausch-Verhältnis sowie durch die Gütekorrektur festgelegt.

5.2.2.2. Übergänge $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo

In Abb.20 bis Abb.22 sind die Winkelabhängigkeiten der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo dargestellt, wobei jede der drei Hauptrichtungen des Kristalls einmal senkrecht zum Magnetfeld orientiert ist.

Die Detektion sämtlicher Kernspinübergänge $|\Delta m| = 1$ erfolgte mit der in Abschnitt 3 beschriebenen Differentialbrücke. Die Meßpunkte sind durch Kreise gekennzeichnet. Zunächst wird mit dem in Abschnitt 4.1. beschriebenen Verfahren durch Auswahl geeignet gewählter Orientierungen der Probe in bezug auf die Richtung des Feldes das Verhältnis ξ bestimmt. Dabei ergibt sich für das Verhältnis nur ein physikalisch sinnvoller Wert

$$\xi = -4.9 \pm 10\ \% \qquad (5.19)$$

Er kommt dem aus den Übergängen $|\Delta m| = 2$ erhaltenen Ergebnis (5.18) innerhalb der Fehlergrenze sehr nahe.

Ausgehend von (5.19) kann in Abb.22 ($\vec{B}_o \perp [\bar{1}11]$) mit Hilfe von (2.38c) sowie der Signalintensität bei $\Theta = 90^o$ (reine Quadrupolwechselwirkung) bei jedem Meßpunkt der quadrupolare Anteil (□) bestimmt werden. Die Intensität des Dipolübergangs (▽) ergibt sich dann nach (2.34) aus der Differenz von Gesamtintensität und Quadrupolanteil beim gleichen Winkel. Die in Abb.22 eingezeichneten Kurven stellen dann unter Verwendung nur eines Fitparameters die Anpassung der Theorie (2.38c) und (2.40) an das Experiment dar. Der so bestimmte Dipolanteil wird dann zur Separation der Quadrupolintensität (□) bei den übrigen Winkelabhängigkeiten (Abb.20 und Abb.21) herangezogen. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Theorie (2.38a,b) sowie (2.40) und Experiment. Aus den so gewonnenen Quadrupolanteilen

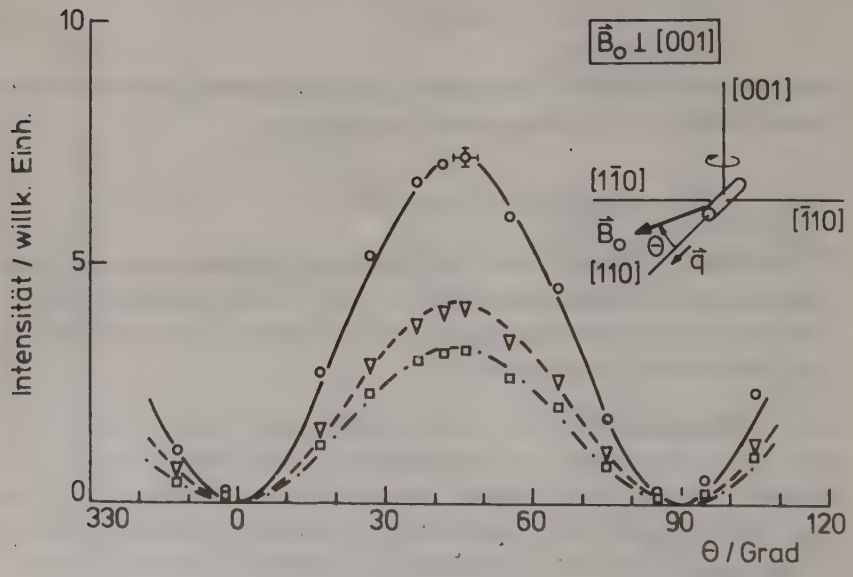


Abb.20 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

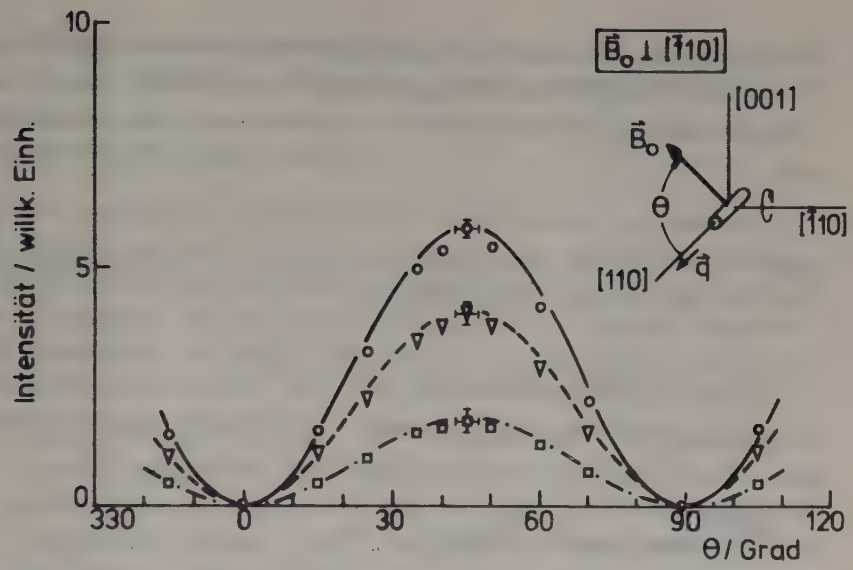


Abb.21 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

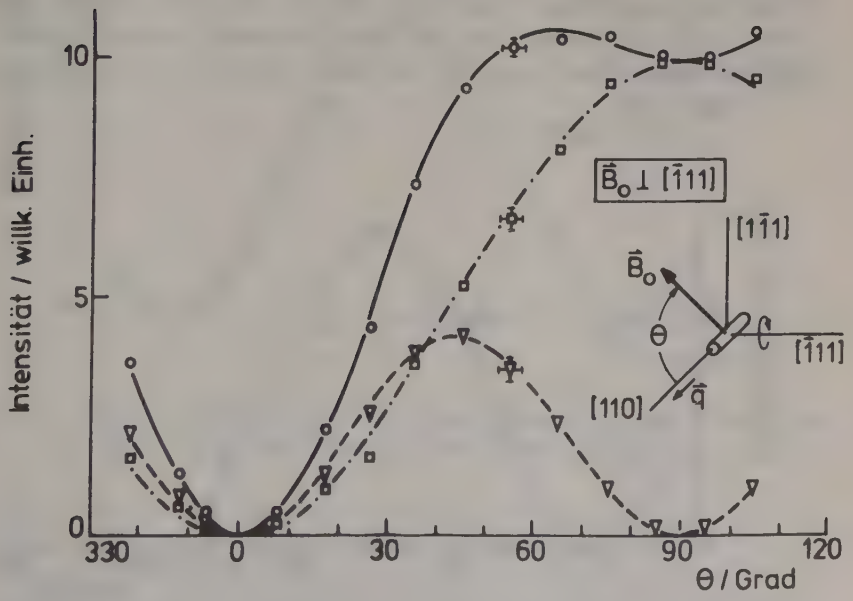


Abb.22 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

in Abb.20 und Abb.21 kann zur Überprüfung auch das Verhältnis ξ bestimmt werden. Dabei ergibt sich entweder

$$\xi = +\ 1.0 \qquad (5.20)$$

oder

$$\xi = -\ 5.0 \qquad (5.21)$$

wobei (5.21) mit (5.19) und damit auch mit (5.18) verträglich ist; der Wert (5.20) wird verworfen.

5.2.2.3. Übergänge $|\Delta m| = 1$ von ^{95}Mo

Im Gegensatz zu ^{97}Mo sind bei ^{95}Mo auch bei Vergrößerung der Spektrometerempfindlichkeit bisher keine Übergänge $|\Delta m| = 2$ nachgewiesen worden, was auf die wesentlich kleinere dynamische Quadrupolwechselwirkung bei ^{95}Mo - bedingt durch das entsprechend kleinere Quadrupolmoment - zurückzuführen ist.

Die Messung der Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ zeigt daher bezüglich der drei unterschiedlichen Orientierungen (jede der drei Hauptachsen einmal senkrecht zu $\vec{B}_o$) im Rahmen des durch das Rauschen festgelegten Fehlers jeweils den gleichen Verlauf (Abb.23). Die durchgezo-

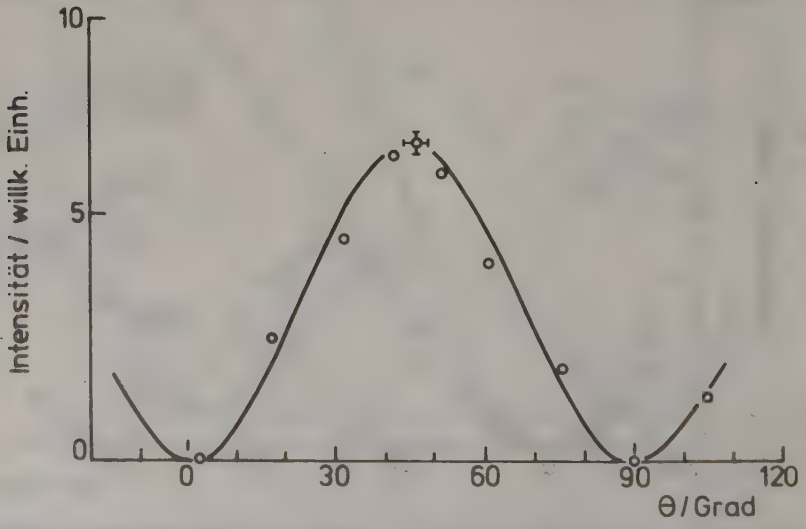


Abb.23 Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{95}Mo (Erläuterungen im Text)

gene Linie stellt unter Verwendung nur eines Fitparameters in vertikaler Richtung die Anpassung der Theorie (2.40) an das Experiment dar. Sie wurde hier durch Vernachlässigung der Quadrupolwechselwirkung erhalten.

Ein bei spezieller Anordnung des Magnetfeldes zur Probe ($\vec{B}_o$ stets senkrecht zur [$\bar{1}11$]-Richtung des Kristalls) vorgenommener Vergleich der Winkelabhängigkeit der Signalintensität des Übergangs $|\Delta m| = 1$ beider Isotope wird in Abb.24 (bei der die Ergebnisse von Abb.22 und Abb.23 zusammengefaßt sind) gezeigt. Wegen der bei ^{95}Mo nicht zu beobachtenden Quadrupolwechselwirkung ergeben sich charakteristische Unterschiede.

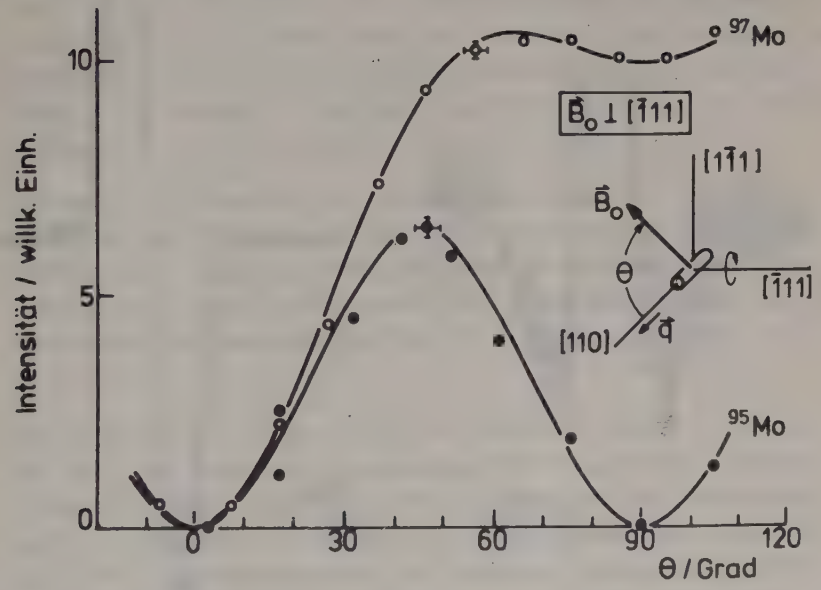


Abb.24 Winkelabhängigkeit der Signalintensität der Übergänge $|\Delta m| = 1$ von (o) ^{97}Mo und (●) ^{95}Mo jeweils bei 20.6 MHz

5.2.3. Linienformanalyse

Abb.25 zeigt zunächst ein differenziertes Absorptions- und Dispersionssignal eines Übergangs $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo. Es ergibt

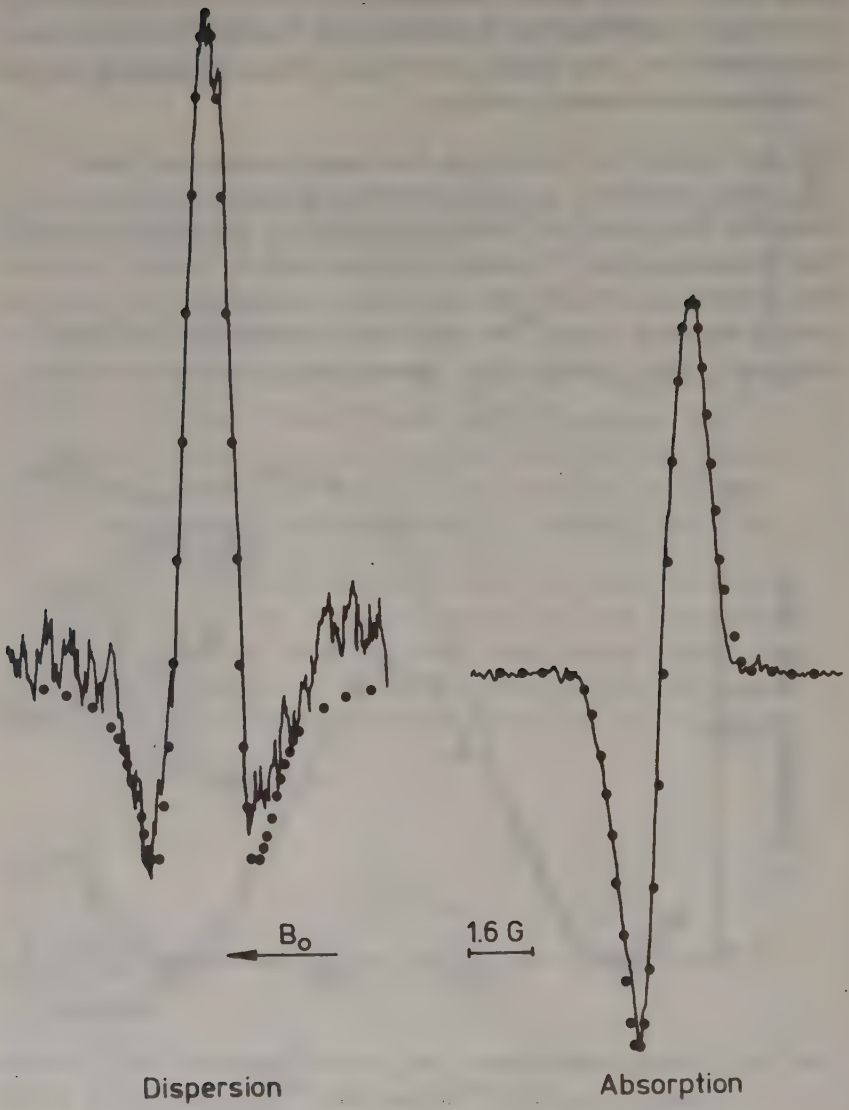


Abb.25 Differenziertes Dispersions- und Absorptionssignal des Übergangs $|\Delta m| = 2$ von ^{97}Mo bei 41.6 MHz , T = 300 K, Zeitkonstante $\tau = 30$ s und Modulationsamplitude $B_{mod} = 0.25$ G bei $\nu_{mod} = 37$ Hz , (●) Anpassung mit Gaußkurve.

sich unter diesen Bedingungen beim Absorptionssignal ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 40. Die Signalform kann jeweils gut durch eine Gaußkurve (●) beschrieben werden. Der Abstand der Extremwerte der differenzierten Absorptionskurve, der im Rahmen dieser Arbeit als Linienbreite definiert ist, beträgt (1.6 ± 0.2) G . Form und Breite der Signale sind winkelunabhängig. Bei der Auswertung von Winkelabhängigkeitsmessungen kann daher auf eine Integration der Signale verzichtet werden, weil das Integral der Linienformfunktion bis auf einen winkelunabhängigen konstanten Faktor gleich der Intensität ist.

Die zur Detektion des Dispersionssignals erforderliche Justierung des Phasenschiebers im Detektionskreis des NAR-Spektrometers ist sehr kritisch, da die Charakteristik des Mischers an dieser Stelle die größte Steilheit aufweist. Das erklärt die Abweichung an den Flanken des Dispersionssignals, die von einer Beimischung des Absorptionsanteils durch geringe Fehlabstimmung des Phasenschiebers verursacht wird.

Bei der Linienformanalyse des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo ergibt sich für die reine Quadrupolwechselwirkung ($\Theta = 90^{o}$ in (2.38c) bzw. in Abb.22 oder Abb.24) ein ähnliches Bild (Abb.26). Absorptions- und Dispersionssignal lassen sich wieder gut durch eine Gaußkurve beschreiben. Die Linienbreite beträgt (2.3 ± 0.2) G .

Abb.27 stellt die Linienform des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo dar, bei dem beide Wechselwirkungen zur Signalintensität beitragen. Mit dem im ersten Teil dieses Abschnitts bestimmten Faktor ß läßt sich die Linienform approximieren, die jetzt aus einem Absorptionsanteil des Quadrupolübergangs und einer durch ß festgelegten Mischung von Absorptions- und Dispersionssignal - hervorgerufen durch den Dipolübergang - besteht. Jedoch ist die durch den Dipolübergang verursachte Asymmetrie des Gesamtsignals so klein, daß sie innerhalb des Fehlers bleibt, der durch das Rauschen festgelegt wird, und daher vernachlässigt werden kann. Da beim Übergang $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo keine Winkelabhängigkeit der Linienbreite und der Linienform des Gesamtsignals beobachtet wird, gilt dies auch für beide Beiträge.

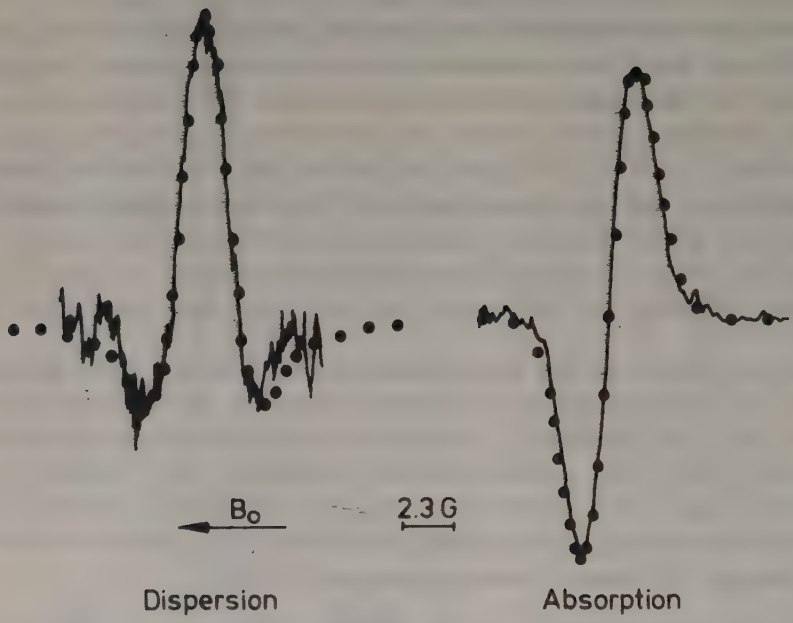


Abb.26 Differenziertes Dispersions- und Absorptionssignal des Quadrupolübergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo bei 20.8 MHz, T = 300 K, Zeitkonstante $\tau = 30$ s und Modulationsamplitude $B_{mod} = 0.25$ G bei $\nu_{mod} = 37$ Hz; (●) Anpassung mit Gaußkurve.

Abb.27

Differenziertes Absorptionssignal des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo bei Überlagerung von Dipol- und Quadrupolwechselwirkung (Erläuterungen im Text)

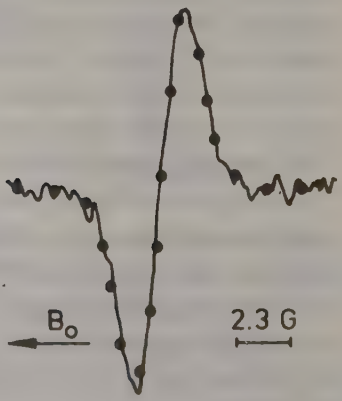


Abb.28 stellt das Ergebnis der Linienformanalyse des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{95}Mo dar. Das mit einer größeren Zeitkonstanten aber kleinerer Modulationsamplitude aufgezeichnete Signal läßt sich ebenfalls durch eine Gaußkurve (●) beschreiben. Die Linienbreite beträgt (1.5 ± 0.3) G . Breite und Form der beobachteten Absorptionssignale sind winkelunabhängig. Die nach (2.40) mit einer Gaußkurve und ß = 0.14 berechneten Dispersions- (·····) und Absorptionsbeiträge (– – – –) zum Absorptionssignal (Abb.28) sind noch einmal getrennt in Abb.29 dargestellt. Die Summe beider Anteile ist durch (———) gekennzeichnet.

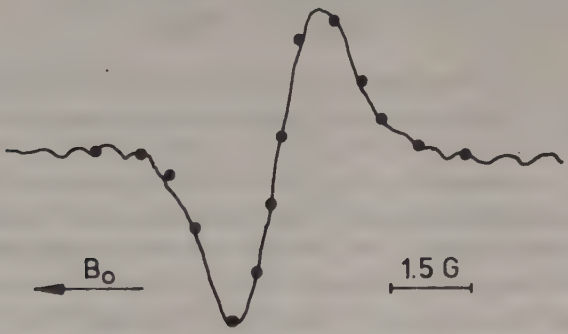


Abb.28 Differenziertes Absorptionssignal des Dipolübergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{95}Mo (Realteil von $\{\chi_{NAR}\}^{D}$) bei 20.8 MHz , T = 300 K , Zeitkonstante τ = 100 s und Modulationsamplitude B_{mod} = 0.15 G bei ν_{mod} = 37 Hz; (●) Anpassung mit Gaußkurve.

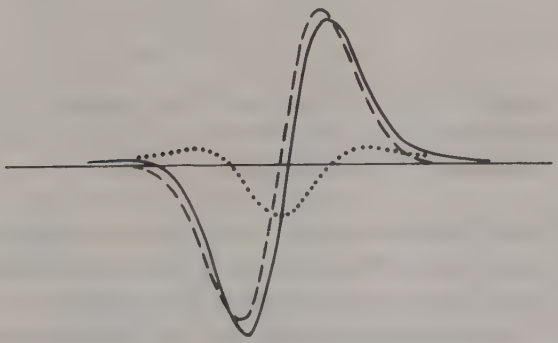


Abb.29 Dispersions- (·····) und Absorptionsanteil (– – – –) sowie die Summe beider Anteile (———) der in Abb.28 zur Anpassung verwendeten Kurve.

5.3. Absolutbestimmung der S-Tensorkomponenten

Die Absolutbestimmung des S-Tensors kann nach Abschnitt 4. aus dem Verhältnis der Intensitäten von Quadrupol- und Dipolsignal des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo erfolgen, da - wie in Abschnitt 5.2.3. gezeigt wird - beide Beiträge gleiche Linienform und Linienbreite haben. Daher kann auch auf die Integration der beobachteten Signale verzichtet werden. Nach (2.38c) und (2.40) mit (3.9) gilt

$$\frac{\{U_S\}^{Q_1}}{\{U_S\}^{D}} = \frac{|U_e|^2 K_d Q_a \{\chi''_{NAR}\}^{Q_1}}{|U_e|^2 K_d Q_a \{\chi''_{NAR}\}^{D}} = \frac{\{\chi''_{NAR}\}^{Q_1}}{\{\chi''_{NAR}\}^{D}}$$

$\{U_S\}^{D}$ bzw. $\{U_S\}^{Q_1}$ stellen hier die Intensitäten dar. Für die Bestimmung ist noch der Wert des Quadrupolmoments erforderlich.

Mit Hilfe der NAR kann auch das Verhältnis der Quadrupolmomente bestimmt werden. Die Untersuchungen sowohl des Übergangs $|\Delta m| = 1$ als auch des Übergangs $|\Delta m| = 2$ beider Isotope zeigen jedoch, daß die dynamische Quadrupolwechselwirkung bei den vorliegenden Messungen nur beim ^{97}Mo zu beobachten ist. Daher ist eine exakte Bestimmung des Verhältnisses der Quadrupolmomente nicht möglich. Unter Berücksichtigung der Spektrometerempfindlichkeit, der Häufigkeit und der gyromagnetischen Verhältnisse erhält man folgende Abschätzung *)

$$\frac{Q(^{97}\text{Mo})}{Q(^{95}\text{Mo})} \geq 12$$

Die untere Schranke ist mit dem Wert von Karcher [74], der durch NMR-Messungen an denselben Proben gewonnen wurde, und mit dem von Kaufmann [72] verträglich.

Mit der NAR läßt sich zwar nicht das Vorzeichen der einzelnen Komponenten, wohl aber das Vorzeichen des Verhältnisses $\xi = (S_{11} - S_{12})/S_{44}$ dieser Komponenten bestimmen. Wie in Abschnitt 5.2. bereits dargestellt, ist es bei Molybdän negativ.

---

*) Für ^{97}Mo wird ein Signalrauschverhältnis S/N = 40 bei einer Zeitkonstanten $\tau = 30$ s gemessen, für ^{95}Mo wird S/N = 1 bei $\tau = 100$ s angenommen.

Daher ergibt sich entweder die obere (a) oder die untere (b) Kombination der in Tabelle 1 aufgeführten Werte (in S.I.-Einheiten)

Tabelle 1 Absolutwerte des Produkts $Q\,(S_{\alpha\beta})_{exp}$

	$Q\,(S_{11} - S_{12})_{exp}$ / V	$Q\,(S_{44})_{exp}$ / V
a	$-\ 4.0 \cdot 10^{-7}$	$+\ 0.8 \cdot 10^{-7}$
b	$+\ 4.0 \cdot 10^{-7}$	$-\ 0.8 \cdot 10^{-7}$

relativer Fehler ± 20 %

Zur Bestimmung der in Tabelle 1 angegebenen Werte wird für ξ das aus dem Übergang $|\Delta m| = 1$ resultierende Ergebnis (5.19) herangezogen, da es gegenüber (5.18) mit einem kleineren Fehler behaftet ist.

6. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER S-TENSORERGEBNISSE

6.1. Auswertung

6.1.1. Quadrupolmoment

Der für die weitere Auswertung erforderliche Wert des Quadrupolmoments von ^{97}Mo ist bisher mit verschiedenen Methoden bestimmt worden. Wie die Tabelle 2 zeigt, streuen die gemessenen Werte für $Q(^{97}Mo)$ und auch für $Q(^{95}Mo)$ recht erheblich. Dabei liegen die mit dem Atomstrahlverfahren (ABMR) gewonnenen Werte etwa eine Größenordnung unter denen, die mit Hilfe der NMR gewonnen wurden.

Tabelle 2 Quadrupolmomente

$Q(^{95}Mo)$ / b	$Q(^{97}Mo)$ / b	$\frac{\lvert Q(^{97}Mo)\rvert}{\lvert Q(^{95}Mo)\rvert}$	Methode	Quelle
-	-	9.2 ±0.8	NMR	[71] (1964)
0.12 ±0.03	1.1 ±0.2	-	NMR	[69] (1966)
- 0.075 ±0.025	0.15 ±0.04	2.0 ±0.4	ABMR	[70] (1972)
- 0.019 ±0.012	0.102 ±0.039	5.3 ±4	ABMR	[73] (1974)
-	-	11.4 ±0.3	NMR	[72] (1975)
0	0.19 ±0.01	-		[73a] (1969)

Kaufmann [71] bestimmte das Verhältnis der Quadrupolmomente aus einer wäßrigen K_2MoO_4-Lösung unter der Annahme, daß die longitudinale Relaxationszeit gleich der transversalen Relaxationszeit gesetzt werden kann und erhielt den in der Tabelle 2 angegebenen Wert.

Narath und Alderman [69] messen bei 4 K die Spin-Gitter-Relaxationszeiten beider Isotope im Metallpulver und bestimmen damit die Relaxationsraten, die sich jeweils aus einem Quadrupolanteil

und einem Dipolanteil additiv zusammensetzen. Beim Quadrupolanteil wird Proportionalität zum Quadrat des elektrischen Quadrupolmoments [78] und beim Dipolanteil Proportionalität zum Quadrat des magnetischen Dipolmoments angenommen. Mit dem Wert von Kaufmann für das Verhältnis der Quadrupolmomente und dem Verhältnis der magnetischen Dipolmomente [79] kann die Quadrupolrelaxationsrate berechnet werden. Mit der Theorie von Obata [80] kann daraus das Quadrupolmoment berechnet werden, wobei angenommen wird, daß die Quadrupolrelaxationsraten auf den Einfluß der d-Elektronen zurückzuführen sind. Von den bei dieser Bestimmungsmethode verwendeten experimentellen Ergebnissen können die Relaxationsraten sowie das Verhältnis der Dipolmomente als gesichert angenommen werden. Für das Verhältnis der Quadrupolmomente liegen dagegen inzwischen drei neuere Ergebnisse vor [70)72)73)]. Es ist daher gerechtfertigt, das Verfahren von Narath und Alderman auf seine Empfindlichkeit in bezug auf den vorgegebenen Wert des Verhältnisses $Q(^{97}Mo)/Q(^{95}Mo)$ zu überprüfen. Dabei stellt sich heraus, daß sich nach diesem Verfahren für $Q(^{97}Mo)/Q(^{95}Mo) \gtrsim 8$ stets die gleiche Quadrupolrelaxationsrate für ^{97}Mo und damit in Verbindung mit der Theorie von Obata auch jeweils der gleiche Wert für das Quadrupolmoment ergibt (Abb.30). Bei Vorgabe kleinerer Verhältnisse liefert dieses Verfahren Ergebnisse, die noch mehr von den Werten abweichen, die ABMR-Messungen und Kernmodellrechnungen liefern.

Büttgenbach et al. [73] sowie Pendlebury und Ring [70] bestimmen mit ABMR aus der Hyperfeinstruktur des Grundzustandes getrennt $Q(^{97}Mo)$ und $Q(^{95}Mo)$. Sie erhalten unabhängig voneinander etwa die gleichen Werte für die Hyperfeinkopplungskonstanten, die sich aus der Differenz zweier fast gleicher (stark feldabhängiger) Resonanzfrequenzen ergeben. Die von Büttgenbach et al. berücksichtigten zusätzlichen Korrekturen, die sich aus störungstheoretischer Approximation zweiter Ordnung ergeben, führen dann zu etwas kleineren Werten. Die durch das Verfahren bedingten Unsicherheiten machen sich besonders beim Quadrupolmoment von ^{95}Mo bemerkbar und übertragen sich damit auch auf das Verhältnis beider Quadrupolmomente. Das Quadrupolmoment von ^{97}Mo ist mit einem wesentlich kleineren relativen Meßfehler belastet.

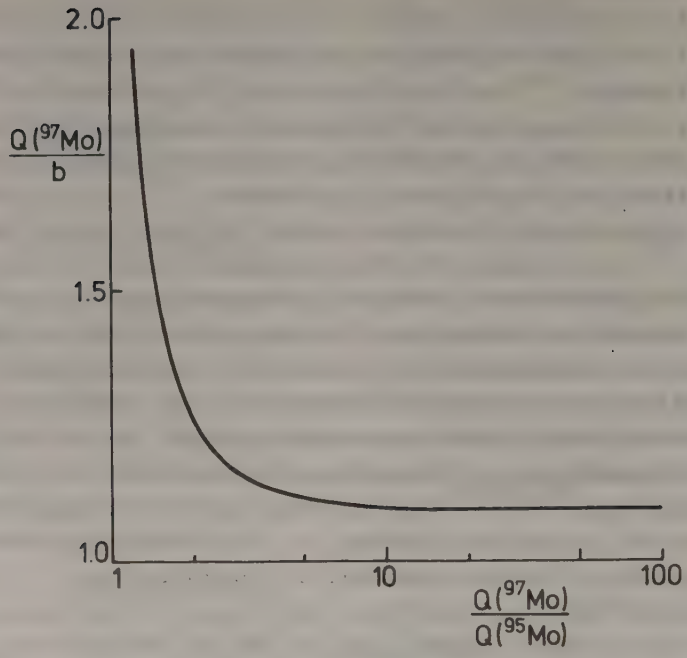


Abb.30 Empfindlichkeitstest des Verfahrens von Narath und Alderman [69] zur Bestimmung des Quadrupolmoments von ^{97}Mo (Erläuterungen im Text)

Zusätzlich überprüfen Büttgenbach et al. [73a] ihre aus ABMR-Messungen resultierenden Ergebnisse mit dem sich aus dem Einteilchenmodell ergebenden Quadrupolmoment beider Isotope. Dabei wird zur Berechnung von Q(^{97}Mo) der Kern ^{90}Y herangezogen, da dessen aus ABMR-Messungen bestimmtes Quadrupolmoment Q = - 1.55 b [81] quantitative Übereinstimmung mit dieser Modellrechnung zeigt.

Bei den drei ABMR-Werten sind die Sternheimerkorrekturen nicht berücksichtigt worden, die bei diesen Atomen bei etwa - 8 % liegen [82]. Die Ergebnisse der ABMR-Messungen sind miteinander verträglich, während das Ergebnis von Narath und Alderman stark abweicht. Für die weiteren Auswertungen werden nur die ABMR-Ergebnisse herangezogen.

6.1.2. Absolutwerte der S-Tensorkomponenten

Mit den ABMR-Werten für das Quadrupolmoment von ^{97}Mo ergeben sich mit Tabelle 1 folgende Absolutwerte für die S-Tensorkomponenten (Fallunterscheidung a,b wie in Abschnitt 5.3.):

Tabelle 3 Absolutwerte $(S_{\alpha\beta})_{exp}$

	Q / b	$(S_{11} - S_{12})_{exp}$ / V m^{-2}	$(S_{44})_{exp}$ / V m^{-2}
a	0.102	$- 38.7 \cdot 10^{21}$	$+ 7.8 \cdot 10^{21}$
b		$+ 38.7 \cdot 10^{21}$	$- 7.8 \cdot 10^{21}$
a	0.15	$- 26.4 \cdot 10^{21}$	$+ 5.3 \cdot 10^{21}$
b		$+ 26.4 \cdot 10^{21}$	$- 5.3 \cdot 10^{21}$
a	0.19	$- 20.8 \cdot 10^{21}$	$+ 4.2 \cdot 10^{21}$
b		$+ 20.8 \cdot 10^{21}$	$- 4.2 \cdot 10^{21}$

Der Fehler der einzelnen Werte setzt sich aus dem Meßfehler (± 20 %) und dem Fehler des entsprechenden Quadrupolmoments zusammen.

Wegen der großen Abweichung des experimentell bestimmten Verhältnisses (5.19) von dem des Punktladungsmodells (2.50), kann erwartet werden, daß ein wesentlicher Beitrag der Leitungselektronen vorliegt. Dieser soll näher mit dem in Abschnitt 2.4. diskutierten Ansatz für die S-Tensorkomponenten,

$$(S_{\alpha\beta})_{exp} = (1 - \gamma_\infty)\ (S_{\alpha\beta})_{latt} + S'_{\alpha\beta} \qquad (6.1)$$

untersucht werden. Dazu ist die Berechnung des Gitterbeitrags erforderlich.

6.1.3. Gitterbeitrag

Nach (2.46) und unter Berücksichtigung folgender Werte von Molybdän

Gitterkonstante $a = 3.1414$ Å

Ionenladungszahl $z = 0.53$ (aus neueren Halleffektmessungen[75])

folgt zunächst

$$(S_{11})_{latt} = 0.14 \cdot 10^{21}\ V\,m^{-2}$$

Mit (2.47) bis (2.50) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned}(S_{11} - S_{12})_{latt} &= 0.21 \cdot 10^{21}\ V\,m^{-2} \\ (S_{44})_{latt} &= -0.07 \cdot 10^{21}\ V\,m^{-2}\end{aligned} \qquad (6.2)$$

Mit dem Sternheimerfaktor $\gamma_\infty = -21.4$ für Molybdän[76] ergeben sich folgende Werte

$$\begin{aligned}(1-\gamma_\infty)(S_{11} - S_{12})_{latt} &= 4.72 \cdot 10^{21}\ V\,m^{-2} \\ (1-\gamma_\infty)\,(S_{44})_{latt} &= -1.58 \cdot 10^{21}\ V\,m^{-2}\end{aligned} \qquad (6.3)$$

Damit kann der Beitrag der Leitungselektronen nach (6.1) bestimmt werden.

6.1.4. Leitungselektronenbeitrag

Mit (6.1) und (6.3) ergeben sich je nach verwendetem Quadrupolmoment folgende Werte für den Leitungselektronenbeitrag.

Tabelle 4 Leitungselektronenbeitrag

	Q / b	$(S_{11} - S_{12})'$ / V m^{-2}	S'_{44} / V m^{-2}
a	0.102	$-43.4 \cdot 10^{21}$	$+9.4 \cdot 10^{21}$
b		$+34.0 \cdot 10^{21}$	$-6.2 \cdot 10^{21}$
a	0.15	$-31.1 \cdot 10^{21}$	$+6.9 \cdot 10^{21}$
b		$+21.7 \cdot 10^{21}$	$-3.7 \cdot 10^{21}$
a	0.19	$-25.5 \cdot 10^{21}$	$+5.8 \cdot 10^{21}$
b		$+16.1 \cdot 10^{21}$	$-2.6 \cdot 10^{21}$

Für die Verhältnisse von Leitungselektronenbeitrag zu Gitterbeitrag ergeben sich mit (6.3) und Tabelle 4 die in Tabelle 5 zusammengefaßten Werte. Dabei gilt die Abkürzung

$$P_{12} = \frac{(S_{11} - S_{12})'}{(1 - \gamma_\infty)(S_{11} - S_{12})_{latt}}$$

und

$$P_{44} = \frac{S'_{44}}{(1 - \gamma_\infty)(S_{44})_{latt}}$$

Tabelle 5 Verhältnisse $P_{\alpha\beta}$

	Q / b	P_{12}	P_{44}
a	0.102	- 9.2	- 6.0
a	0.15	- 6.6	- 4.4
a	0.19	- 5.4	- 3.7

Zwischen den Verhältnissen $P_{\alpha\beta}$(Fall a) und $P_{\alpha\beta}$(Fall b) gilt die Relation

$$P_{\alpha\beta}(a) + P_{\alpha\beta}(b) = - 2 \qquad (6.4)$$

Deshalb brauchen die zum Fall b gehörenden Werte nicht aufgelistet zu werden.

Für die Übergangsmetalle liegen bisher Meßergebnisse der S-Tensorkomponenten von Tantal [25)48)] und Niob vor. Mit den Werten von Molybdän ist der erste Versuch einer Systematik möglich.

6.1.5. Werte von Nb und Ta

Daher werden für die weitere Diskussion die interessierenden Größen von Nb und Ta in der Tabelle 6 übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 6 Werte von Nb und Ta

	Niob	Tantal	
Q / b	0.2 [86]	3.9 [86]	
γ_∞	- 25 [76]	- 60 [76]	
a / Å	3.3	3.3	
z	1.28 [75]	1.12 [67]	
$(S_{11}-S_{12})_{latt}$ / Vm^{-2}	$4.4\cdot10^{20}$	$3.9\cdot10^{20}$	
$\left(\frac{S_{11}-S_{12}}{S_{44}}\right)_{exp}$	- 0.53 [10][83]	- 1.35 [25]	- 1.32 [48]
$\lvert(S_{11}-S_{12})\rvert_{exp}$ / Vm^{-2}	$36\cdot10^{21}$ [10]	$117\cdot10^{21}$ [25]	$82\cdot10^{21}$ [48]
$(S_{11}-S_{12})'$ / Vm^{-2} a	$-48\cdot10^{21}$	$-140\cdot10^{21}$	$-106\cdot10^{21}$
b	$+24\cdot10^{21}$	$+93\cdot10^{21}$	$+58\cdot10^{21}$
S'_{44} / Vm^{-2} a	$+71\cdot10^{21}$	$+95\cdot10^{21}$	$+70\cdot10^{21}$
b	$-64\cdot10^{21}$	$-79\cdot10^{21}$	$-54\cdot10^{21}$
$P_{12}(a)$	- .4.2	- 6.0	- 4.4
$P_{44}(a)$	- 18.8	- 12.1	- 8.8

Die Berechnung des Leitungselektronenanteils und der Verhältnisse $P_{\alpha\beta}$ aus den vorliegenden Messungen erfordert neben der Ladungszahl z der Ionen, die aus dem Halleffekt bestimmt werden kann, und der Gitterkonstanten a auch den jeweiligen Wert des Sternheimerfaktors γ_∞. Da dieser Faktor weder für Niob noch für Tantal bekannt ist, wird er durch Mittelung der entsprechenden Werte benachbarter Elemente [76] im Periodensystem gewonnen. Sowohl Pellisson und Buttet [10] als auch Sundfors et al. [25] und Schanz [48] gewinnen die S-Tensorkomponenten mit einem elektronischen Eichverfahren. Dabei ist das Verhältnis der Tensorkomponenten mit dem kleinsten Fehler behaftet, da die durch den Eichvorgang eingehenden apparativen Eigenschaften und der Wert des Quadrupolmoments herausfallen.

6.2. Diskussion

Die Leitungselektronenbeiträge im Sinne des Ansatzes (6.1) sollen nun diskutiert werden. Die Ergebnisse von experimentellen und theoretischen Untersuchungen des elektrischen Feldgradienten $eq = V_{zz}$ (definiert im Hauptachsensystem von $\{V_{ij}\}$) vieler nichtkubischer Metalle und Legierungen sind in der Literatur bekannt, dagegen liegen bei Metallen und Legierungen mit kubischer Struktur erst wenige Daten über den durch das Schallfeld induzierten elektrischen Feldgradiententensor vor, der mit der NAR gewonnen wird. Es wird daher der Versuch unternommen, die mit der NAR bei kubischen Strukturen gefundenen Ergebnisse im Zusammenhang mit den für nichtkubische Symmetrien vorliegenden Werten des elektrischen Feldgradienten zu diskutieren. Daher soll zunächst der Zusammenhang zwischen den bei der NAR erzeugten Komponenten des elektrischen Feldgradiententensors in kubischen Metallen und der mit Hilfe von NMR-, NQR- und Mößbauerspektroskopie in nichtkubischen Metallen gewonnenen Komponente $eq = V_{zz}$ veranschaulicht werden.

a) Dazu wird ein kubischer Kristall im Kristallhauptachsensystem $\Sigma^{(0)}$ betrachtet (vgl. Anhang A.). Nach (2.37) gilt

$$V_{zz}^{(0)} = S_{11}\,\epsilon_{zz}^{(0)} + S_{12}(\epsilon_{xx}^{(0)} + \epsilon_{yy}^{(0)}) \qquad \text{zyklisch}$$

$$V_{xz}^{(0)} = S_{44}(\epsilon_{xz}^{(0)} + \epsilon_{zx}^{(0)}) \qquad \text{zyklisch}$$

Wir denken uns ein Strainfeld gegeben mit nur einer nichtverschwindenden Komponente in $z^{(0)}$-Richtung, $\epsilon_{zz}^{(0)} \neq 0$ (alle anderen Komponenten verschwinden). Dem entspricht eine Verformung des Kubus zu tetragonaler Struktur. Es gilt dann

$$V_{xx}^{(0)} = V_{yy}^{(0)}$$

$$V_{zz}^{(0)} = S_{11}\,\epsilon_{zz}^{(0)}$$

$$V_{ij}^{(0)} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq j$$

und

$$\eta = \frac{V_{xx}^{(0)} - V_{yy}^{(0)}}{V_{zz}^{(0)}} = 0$$

Der daraus resultierende elektrische Feldgradient $V_{zz}^{(0)}$ kann mit Hilfe der NMR aus der Aufspaltung mit $a = 3\alpha_Q/\hbar$

$$\Delta\omega = \frac{a}{2} V_{zz}^{(0)} (3\cos^2\Theta - 1) = \frac{a}{2} S_{11} (3\cos^2\Theta - 1)\, \epsilon_{zz}^{(0)}$$

bestimmt werden. Die wesentlichen Eigenschaften von $V_{zz}^{(0)}$ sind dann in der Komponente S_{11} enthalten.

b) Um auch Ergebnisse von elektrischen Feldgradienten in hexagonalen Kristallen in die Diskussion miteinbeziehen zu können, wird nun angenommen, daß der zu tetragonaler Struktur verformte Kristall (Beispiel a) zusätzlich längs einer Flächendiagonalen, die senkrecht in der Ebene zur $z^{(0)}$-Richtung liegt, verzerrt ist. Das entspricht insgesamt einer der hexagonalen Struktur analogen Verformung. Der dazugehörige Strain, der im Hauptachsensystem $\Sigma^{(1)}$ des Straintensors zwei nichtverschwindende Komponenten hat ($\epsilon_{xx}^{(1)} = \epsilon_{110}$ und $\epsilon_{zz}^{(1)} = \epsilon_{zz}^{(0)}$), läßt sich nach (A.3) und (A.4) durch die Strainkomponenten im Hauptachsensystem des Kristalls darstellen

$$\epsilon_{xx}^{(0)} = \epsilon_{yy}^{(0)} = -\epsilon_{xy}^{(0)} = \frac{1}{2}\epsilon_{110} = \frac{1}{2}\epsilon_{xx}^{(1)}$$

$$\epsilon_{yz}^{(0)} = \epsilon_{zx}^{(0)} = 0$$

$$\epsilon_{zz}^{(0)} = \epsilon_{zz}^{(1)}$$

Um den Zusammenhang mit den bei der Messung erfaßten Tensorkomponenten des elektrischen Feldgradienten herzustellen, muß der Tensor diagonalisiert werden. Dies kann durch Transformation ins Hauptachsensystem $\Sigma^{(1)}$ des Straintensors erreicht werden, und es ergibt sich nach (A.5)

$$V_{xx}^{(1)} = (S_{11} + S_{12} + 2S_{44}) \frac{\epsilon_{110}}{2} + 2S_{12}\epsilon_{zz}^{(0)}$$

$$V_{yy}^{(1)} = (S_{11} + S_{12} - 2S_{44}) \frac{\epsilon_{110}}{2} + 2S_{12}\epsilon_{zz}^{(0)}$$

$$V_{zz}^{(1)} = S_{12}\epsilon_{110} + S_{11}\epsilon_{zz}^{(0)}$$

$$V_{ij}^{(1)} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq j$$

und

$$\eta = \frac{4S_{44}}{2S_{12} + S_{11}b} \qquad \text{mit} \qquad b = \frac{2\varepsilon_{zz}^{(0)}}{\varepsilon_{110}} = \frac{\varepsilon_{zz}^{(0)}}{\varepsilon_{xx}^{(0)}}$$

Der daraus resultierende elektrische Feldgradient $eq = V_{zz}^{(1)}$ kann mit Hilfe der NMR aus der Aufspaltung gemäß ($a = 3\alpha_Q/\hbar$)

$$\Delta\omega = \frac{a}{2} V_{zz}^{(1)} (3\cos^2\Theta - 1 - \eta \sin^2\Theta \cos 2\Phi)$$

bestimmt werden, und man erhält jetzt aus $V_{zz}^{(1)}$ Aussagen auch über S_{12}. Diese Überlegungen zeigen, daß die Eigenschaften der in tetragonalen und hexagonalen Kristallen erzeugten elektrischen Feldgradienten mit denen der Komponenten S_{11} und S_{12} korrelieren.

Nach diesen Vorbetrachtungen sollen die experimentell bestimmten Werte $(S_{11}-S_{12})'$ der drei Übergangsmetalle mit den aus der Theorie von Watson et al. [52] berechneten Werte verglichen werden.

Tabelle 7 Vergleich der nach Watson et al. berechneten Werte $(S_{11}-S_{12})'$ mit den experimentellen Ergebnissen

	$\eta(E_F)/(eV)^{-1}$	$\langle r^2\rangle\langle r^{-3}\rangle$/a.u.	$(S_{11}-S_{12})'/10^{21}\,V\,m^{-2}$	
			Theorie	Experiment
^{97}Mo	0.28 [77]	15 [85]	- 2.0	- 43 (mit Q = 0.102 b, Tab.4) - 31 (mit Q = 0.15 b, Tab.4) - 26 (mit Q = 0.19 b, Tab.4)
^{93}Nb	0.91 [77]	13 [85]	- 12.0	- 48 (Tab.6)
^{181}Ta	0.77 [77]	150 [84]	- 98.8	- 140 (Tab.6) - 106 (Tab.6)

Die in Tabelle 7 nach der Theorie von Watson et al. dargestellten Werte wurden unter der Annahme

$$\frac{eq'}{eq_{1att}} = \frac{(S_{11}-S_{12})'}{(S_{11}-S_{12})_{1att}}$$

nach (2.44) berechnet. Da auf der rechten Seite von (2.44) bis auf eq_{latt} alle Faktoren positiv sind, kann nur eq_{latt} das Vorzeichen von eq' beeinflussen. Für die hier betrachteten Übergangsmetalle ist nach (6.2) und Tabelle 6 $(S_{11}-S_{12})_{latt}$ stets positiv und damit ist $(S_{11}-S_{12})'/(S_{11}-S_{12})_{latt} < 0$. Zum Vergleich werden in die Tabelle 7 daher nur die Werte aufgenommen, für die $P_{12} < 0$ (Fall a für alle drei Metalle) ist.

Die berechneten Werte von Nb weichen etwa um den Faktor 3 und die von Mo sogar um den Faktor 10 ab. Daraus kann gefolgert werden, daß mit der Theorie von Watson et al. eine befriedigende Erklärung für das Verhalten des Leitungselektronenbeitrags nicht gegeben werden kann.

Eine Diskussion des von Raghavan et al. [58] in nichtkubischen Metallen gefundenen allgemeinen Zusammenhangs zwischen den Beiträgen zum elektrischen Feldgradienten läßt sich nach der anfangs geschilderten Überlegung auf die Komponenten S_{11} und S_{12} und damit auf die Differenz übertragen. Daher werden nur Werte berücksichtigt, für die $P_{\alpha\beta} < 0$ ist, d.h. Fall a bei allen drei Metallen (die Theorie von Watson et al. stimmt bezüglich dieser Aussage mit dem Ergebnis von Raghavan et al. überein). In Abb.31 sind die aus den vorliegenden Meßergebnissen der S-Tensorkomponenten berechneten Leitungselektronenbeiträge über den entsprechenden Gitterbeiträgen in Analogie zu Abb.1 aufgetragen. Die durchgezogene Linie entspricht dem von Raghavan et al. gefundenen Zusammenhang. Eine Korrelation zwischen den Beiträgen zur Komponente $S_{11}-S_{12}$ läßt sich auch hier finden, wenn für Tantal der Wert von Schanz [48] und für Molybdän der Wert, der aus $Q(^{97}Mo) \cong 0.19$ b resultiert, berücksichtigt wird. Die eingezeichnete durchbrochene Linie ergibt als Korrelation zwischen Leitungselektronenbeitrag und Gitterbeitrag ein Verhältnis von etwa -4.5. Wird statt dessen für Tantal der Wert von Sundfors verwendet, so besteht kein linearer Zusammenhang mehr, und es ergibt sich ein zu Raghavan et al. widersprüchliches Ergebnis.

Für die Komponente S_{44} findet sich keine Gerade, die wie bei der Komponente $S_{11}-S_{12}$ eine ähnliche gute Approximation ergibt.

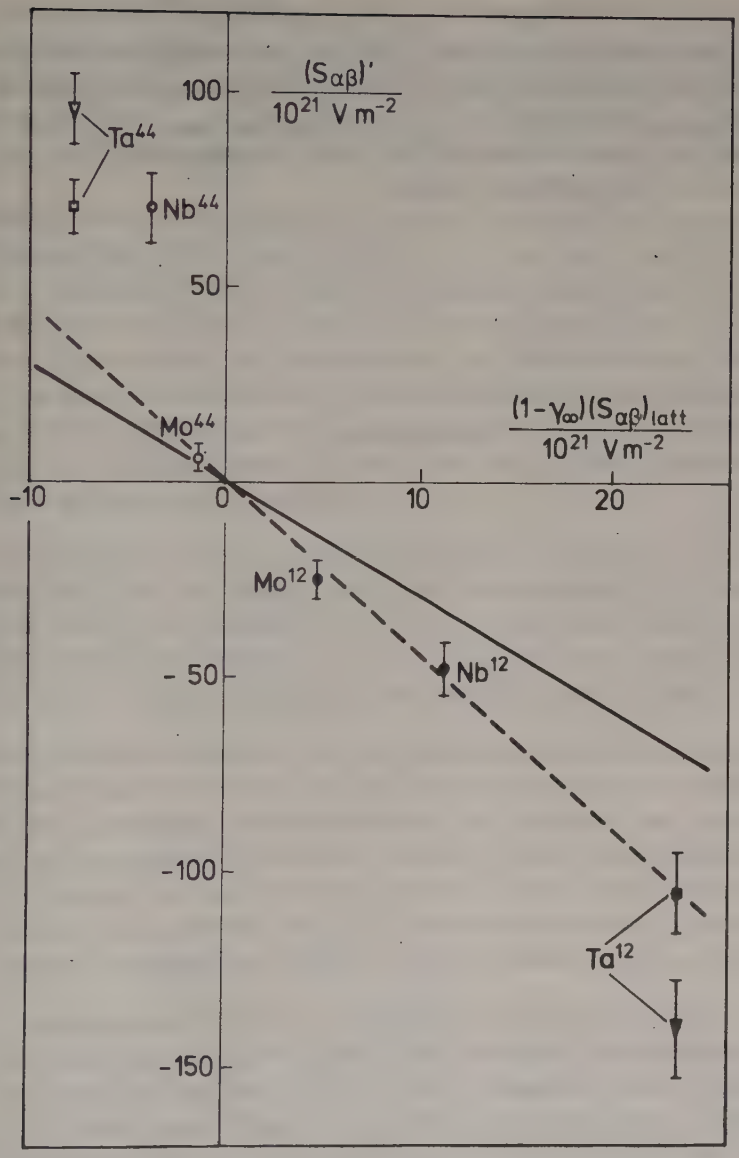


Abb.31 S-Tensorsystematik; Index 12 entspricht $S_{11}-S_{12}$, Index 44 entspricht S_{44} (Tantal: □, ■ Schanz, ▽, ▼ Sundfors et al., weitere Erläuterungen im Text)

Aus der für die Komponente $S_{11}-S_{12}$ gefundenen Korrelation kann dann abgeleitet werden, daß die Zustandsdichte bei der Fermienergie keinen Einfluß auf den elektronischen Beitrag $(S_{11}-S_{12})'$ haben kann, da $(1-\gamma_\infty)(S_{11}-S_{12})_{latt}$ von ihr unabhängig ist. Eine Erklärung für diese Zusammenhänge ist bisher noch nicht gefunden worden.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals über den erfolgreichen Nachweis akustischer Kernspinresonanz (NAR) an ^{95}Mo und ^{97}Mo berichtet. Die Messungen wurden im Hochfeld (etwa 74 kG) bei 300 K durchgeführt.

Zunächst werden im Rahmen des von Kubo entwickelten Konzepts der generalisierten Suszeptibilität die beiden in Metallen bisher bekannten akustischen Kernspinresonanzprozesse - Dipol-NAR und Quadrupol-NAR - und der nichtresonante Alpher-Rubin-Effekt dargestellt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt bei der über die dynamische Quadrupolwechselwirkung zugänglichen Größe des Tensors der Kernspinphononkopplung (S-Tensor), der den schallinduzierten elektrischen Feldgradiententensor mit dem Straintensor verknüpft.

Der Nachweis der möglichen NAR-Übergänge erfolgt mit Brückendetektoren. Die bei diesem Verfahren insbesondere bei Frequenzen ab 40 MHz auftretenden Nachweisprobleme, hervorgerufen durch die starken Streufelder der supraleitenden Spule, werden durch Einsatz eines neuartigen Brückendetektors gelöst.

Winkelabhängigkeitsmessungen der Signalintensität zeigen, daß die Dipol-NAR bei beiden Isotopen zu beobachten ist. Dagegen läßt die Spektrometerempfindlichkeit den Nachweis der dynamischen Quadrupolwechselwirkung nur bei ^{97}Mo zu. Die Bestimmung des S-Tensors erfolgt daher mit diesem Isotop. Das Verhältnis der beiden Quadrupolmomente kann abgeschätzt werden und ergibt als untere Schranke für $Q(^{97}Mo)/Q(^{95}Mo)$ einen Wert von etwa 12.

Die Linienformanalyse aller beobachteten Übergänge zeigt, daß die Linienform stets gut durch eine Gaußkurve approximiert werden kann und daß die Linienbreiten innerhalb eines Fehlers von 10 % winkelunabhängig sind. Dies ermöglicht ohne großen Rechenaufwand die Separation von Dipol- und Quadrupolbeitrag des Übergangs $|\Delta m| = 1$ von ^{97}Mo, wobei die durch den Alpher-Rubin-Effekt hervorgerufene Winkelabhängigkeit der Güte des mechanischen Resonators, die die Spektrometerempfindlichkeit beeinflußt, berücksichtigt werden muß. Aus dem Verhältnis

dieser Beiträge kann das Produkt aus Quadrupolmoment und S-Tensorkomponente bestimmt werden. Für die beiden in kubischen Kristallen unabhängigen Komponenten ergibt sich $|Q\,S_{44}| = (0.8 \pm 0.16)\cdot 10^{21}$ V und $|Q(S_{11}-S_{12})| = (4.0 \pm 0.8)\cdot 10^{21}$ V. Das Verhältnis beider Komponenten ist negativ und weicht von dem sich aus dem Punktladungsmodell ergebenden Wert (-3) erheblich ab. Daraus kann man auf einen Beitrag der Leitungselektronen schließen. Aus den bisher bekannten S-Tensorwerten von Nb und Ta sowie aus den hier vorliegenden Ergebnissen von Mo werden die Leitungselektronenbeiträge auf der Basis eines Separationsansatzes bestimmt.

Eine Diskussion dieser Werte im Rahmen der Theorie von Watson et al. führt zu keiner Übereinstimmung. Dagegen ist zu vermuten, daß die Korrelation , die Raghavan et al. zwischem dem Leitungselektronenbeitrag und dem Gitterbeitrag in nichtkubischen Metallen gefunden haben, auch bei der S-Tensorkomponente $(S_{11}-S_{12})$ besteht. Daraus kann abgeleitet werden, daß der Leitungselektronenbeitrag dieser S-Tensorkomponente unabhängig von der Zustandsdichte an der Fermienergie ist. Überraschenderweise kann aus den vorliegenden Ergebnissen eine ähnliche Aussage für die Komponente S_{44} nicht gemacht werden.

ANHANG

A. TRANSFORMATION DES FELDGRADIENTENTENSORS

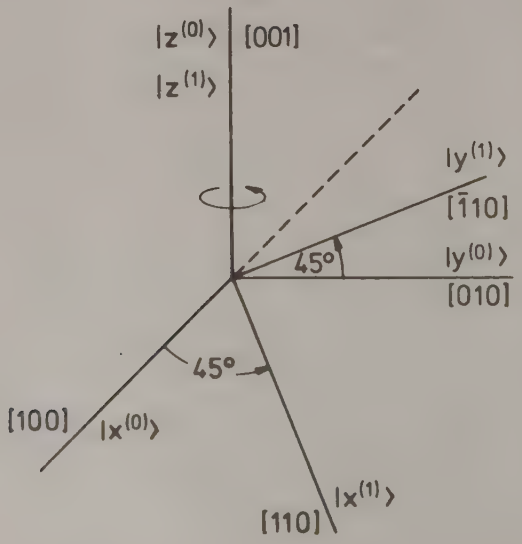
A.1. Transformation in das Hauptachsensystem des Straintensors

A.1.1. Transformation des Feldgradiententensors

Legen wir das Koordinatensystem $\Sigma^{(0)}$ so, daß es mit dem Kristallhauptachsensystem übereinstimmt ($|x^{(0)}\rangle = [100]$, $|y^{(0)}\rangle = [010]$, $|z^{(0)}\rangle = [001]$), dann gilt nach (2.37)

$$\begin{aligned} V_{xx}^{(0)} &= S_{11}\,\epsilon_{xx}^{(0)} + S_{12}(\epsilon_{yy}^{(0)} + \epsilon_{zz}^{(0)}) \quad \text{zyklisch} \\ V_{xy}^{(0)} &= S_{44}(\epsilon_{xy}^{(0)} + \epsilon_{yx}^{(0)}) \quad \text{zyklisch} \end{aligned} \tag{A.1}$$

Bei Strain nur längs der [110]-Achse ist es sinnvoll zu einem Koordinatensystem $\Sigma^{(1)}$ überzugehen, in dem der Straintensor diagonal ist und nur eine nichtverschwindende Komponente $\epsilon_{xx}^{(1)} = \epsilon_{110}$ besitzt. Hierzu wird das Koordinatensystem $\Sigma^{(0)}$ um die $z^{(0)}$-Achse ([001]-Achse) um 45° im mathematisch positiven Sinn gedreht.



Diese Drehung in das neue System $\Sigma^{(1)}$ wird durch die Matrix T_1

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix}$$

beschrieben. Im Koordinatensystem $\Sigma^{(1)}$ hat $\{V_{ij}^{(1)}\}$ dann nach (A.2) die Komponenten $V_{ij}^{(1)} = (T_1^+ V T_1)_{ij}^{(0)}$

$$\begin{aligned}
V_{xx}^{(1)} &= \tfrac{1}{2} (V_{xx}^{(0)} + V_{yy}^{(0)}) - V_{xy}^{(0)} \\
V_{yy}^{(1)} &= \tfrac{1}{2} (V_{xx}^{(0)} + V_{yy}^{(0)}) + V_{xy}^{(0)} \\
V_{zz}^{(1)} &= V_{zz}^{(0)} \\
V_{yz}^{(1)} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}} (V_{yz}^{(0)} + V_{zx}^{(0)}) \\
V_{zx}^{(1)} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}} (V_{zx}^{(0)} - V_{yz}^{(0)}) \\
V_{xy}^{(1)} &= -\tfrac{1}{2} (V_{yy}^{(0)} - V_{xx}^{(0)})
\end{aligned} \qquad \text{(A.2)}$$

mit

$$V_{ij}^{(0)} = V_{ji}^{(0)} , \quad V_{ij}^{(1)} = V_{ji}^{(1)}$$

Die entsprechende Transformation für $\{\varepsilon_{kl}^{(1)}\}$ liefert die Komponenten

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx}^{(1)} &= \tfrac{1}{2} (\varepsilon_{xx}^{(0)} + \varepsilon_{yy}^{(0)}) - \varepsilon_{xy}^{(0)} \\
\varepsilon_{yy}^{(1)} &= \tfrac{1}{2} (\varepsilon_{xx}^{(0)} + \varepsilon_{yy}^{(0)}) + \varepsilon_{xy}^{(0)} \\
\varepsilon_{zz}^{(1)} &= \varepsilon_{zz}^{(0)} \\
\varepsilon_{yz}^{(1)} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{yz}^{(0)} + \varepsilon_{zx}^{(0)}) \\
\varepsilon_{zx}^{(1)} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{zx}^{(0)} - \varepsilon_{yz}^{(0)}) \\
\varepsilon_{xy}^{(1)} &= -\tfrac{1}{2} (\varepsilon_{yy}^{(0)} - \varepsilon_{xx}^{(0)})
\end{aligned} \qquad \text{(A.3)}$$

mit

$$\varepsilon_{kl}^{(0)} = \varepsilon_{lk}^{(0)} , \quad \varepsilon_{kl}^{(1)} = \varepsilon_{lk}^{(1)}$$

Da Strain nur längs [110] (d.h. längs der $x^{(1)}$-Achse) vorausgesetzt wird, hat der Tensor $\{\epsilon_{kl}^{(1)}\}$ im System $\Sigma^{(1)}$ nur eine nichtverschwindende Komponente $\epsilon_{xx}^{(1)} = \epsilon_{110}$ und es gilt

$$\{\epsilon_{kl}^{(1)}\} = \begin{bmatrix} \epsilon_{110} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{A.4}$$

Aus (A.3) und (A.4) folgt dann

$$\epsilon_{xx}^{(0)} = \epsilon_{yy}^{(0)} = -\epsilon_{xy}^{(0)} = \frac{1}{2}\epsilon_{110}$$
$$\epsilon_{zz}^{(0)} = \epsilon_{yz}^{(0)} = \epsilon_{zx}^{(0)} = 0 \tag{A.4a}$$

und damit aus (A.1) und (A.2) für den elektrischen Feldgradiententensor in Sytem $\Sigma^{(1)}$

$$\{V_{ij}^{(1)}\} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} S_{11}+S_{12}+2S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & S_{11}+S_{12}-2S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 2S_{12} \end{bmatrix} \epsilon_{110} \tag{A.5}$$

A.1.2. Akustische Energie

Für hinreichend kleine Amplituden des Straintensors ϵ_{ik} gilt das Hookesche Gesetz

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = \sum_{kl} C_{ijkl}\,\epsilon_{kl}(\vec{r}) \tag{A.6}$$

wobei $\sigma_{ij}(\vec{r})$ die Amplituden des Stresstensors sind und die C_{ijkl} die elastischen Konstanten *) darstellen. Die Energiedichte ist in diesem Fall

$$E_a = \frac{1}{2}\int d^3\vec{r} \sum_{ij} \sigma_{ij}(\vec{r})\,\epsilon_{ij}(\vec{r})$$
$$= \frac{1}{2}\int d^3\vec{r}\ \mathrm{Tr}\{\vec{\vec{\sigma}}\,\vec{\vec{\epsilon}}\}$$

*) Engl. Lit.: elastic stiffness constants

Bei Anwendung einer unitären Transformation T_1 bleibt die Spur erhalten

$$Sp\{\overleftrightarrow{\sigma}^{(1)}\overleftrightarrow{\epsilon}^{(1)}\} = Sp\{\overleftrightarrow{\sigma}^{(0)}\overleftrightarrow{\epsilon}^{(0)}\}$$

Die akustische Energie ändert sich daher nicht. Es bleibt dann im System $\Sigma^{(1)}$

$$E_a = \frac{1}{2}\int d^3\vec{r}\ \sigma_{xx}^{(1)}(\vec{r})\ \epsilon_{110}(\vec{r})$$

Analog zu (A.2) gilt

$$E_a = \frac{1}{2}\int d^3\vec{r}\ \{\frac{1}{2}[\sigma_{xx}^{(0)}(\vec{r}) + \sigma_{yy}^{(0)}(\vec{r})] - \sigma_{xy}^{(0)}(\vec{r})\}\ \epsilon_{110}(\vec{r})$$

Mit den für die C_{ijkl} analogen Bedingungen zu (A.1) folgt mit (A.4a)

$$E_a = \frac{1}{2}\int d^3\vec{r}\ \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})\ \epsilon_{110}^2(\vec{r})$$

Mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit c_{110} in [110]-Richtung

$$c_{110}^2 = \frac{1}{2\rho_M}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \qquad (A.7)$$

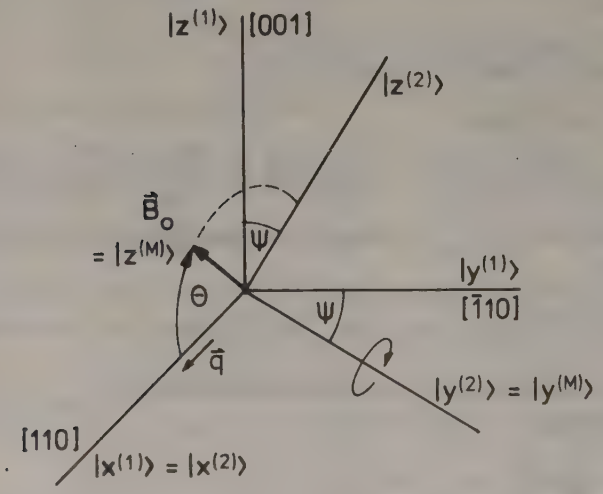
wobei ρ_M die Massendichte ist, gilt für die akustische Energie E_a im Hauptachsensystem des Straintensors

$$E_a = \frac{1}{2}\rho_M c_{110}^2 \int d^3\vec{r}\ \epsilon_{110}^2(\vec{r}) \qquad (A.8)$$

A.2. Transformation des Feldgradiententensors in das Magnetsystem

Wegen (2.23) und (2.24) müssen für die Quadrupolsuszeptibilität die Komponenten $V_{ij}^{(M)}(\vec{r})$ im Magnetsystem $\{|x^{(M)}\rangle, |y^{(M)}\rangle, |z^{(M)}\rangle\}$ berechnet werden, wobei die $z^{(M)}$-Achse in Richtung des Magnetfeldes liegt. Je nach Orientierung des Kristalls im Magnetfeld erhält man verschiedene Ergebnisse.

Bei den Winkelabhängigkeitsmessungen wird der Winkel Θ zwischen Schallausbreitungsrichtung $\vec{q}$ ($\vec{q}$ parallel zu [110]) und Magnetfeldrichtung $\vec{B}_o$ in einer in bezug auf die [001]-Achse um den Winkel Ψ geneigten Ebene variiert.



Die Drehung um den Winkel Ψ in das System $\Sigma^{(2)}$ wird durch die Transformationsmatrix T_2 mit

$$T_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Psi & -\sin\Psi \\ 0 & \sin\Psi & \cos\Psi \end{bmatrix} \qquad (A.9)$$

und die Drehung um den Winkel Θ in das Magnetsystem $\Sigma^{(M)}$ wird durch die Transformationsmatrix T_M mit

$$T_M = \begin{bmatrix} \sin\Theta & 0 & -\cos\Theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos\Theta & 0 & \sin\Theta \end{bmatrix} \qquad (A.10)$$

beschrieben. Es gilt die Transformation

$$V^{(M)} = T_M^{+}(\Theta)\; T_2^{+}(\Psi)\; V^{(1)}\; T_2(\Psi)\; T_M(\Theta) \qquad (A.11)$$

mit

$$T_M^+ T_M = T_2^+ T_2 = 1$$

Für die bei der Berechnung der Übergänge $|\Delta m| = 1$ und der Übergänge $|\Delta m| = 2$ benötigten Komponenten $V_{ij}^{(M)}$ folgt

$$\begin{aligned}
V_{xx}^{(M)} &= [(S_{11} + S_{12} + 2S_{44})\sin^2\Theta + \\
&\quad + (S_{11} + S_{12} - 2S_{44})\sin^2\Psi + 2S_{12}\cos^2\Psi] \frac{\varepsilon_{110}}{2} \\
V_{yy}^{(M)} &= [(S_{11} + S_{12} - 2S_{44})\cos^2\Psi + 2S_{12}\sin^2\Psi] \frac{\varepsilon_{110}}{2} \\
V_{xy}^{(M)} &= -(S_{11} - S_{12} - 2S_{44}) \sin\Psi \cos\Psi \cos\Theta \frac{\varepsilon_{110}}{2} \\
V_{xz}^{(M)} &= -[(S_{11} + S_{12} + 2S_{44}) + (S_{11} + S_{12} - 2S_{44})\sin^2\Psi + \\
&\quad + 2S_{12}\cos^2\Psi] \sin\Theta \cos\Theta \frac{\varepsilon_{110}}{2} \\
V_{yz}^{(M)} &= -(S_{11} - S_{12} - 2S_{44}) \sin\Psi \cos\Psi \sin\Theta \frac{\varepsilon_{110}}{2}
\end{aligned} \tag{A.12}$$

B. NACHWEIS

B.1. Reflexionsfaktormeßbrücke

B.1.1. Berechnung der Ausgangsspannung

Zur Ableitung von (3.5) wird die Dreiecksschaltung (Abb.32a) (in Analogie zu Abb.6, wo der Generatorinnenwiderstand R_o weggelassen wurde) in eine äquivalente Sternschaltung mit der üblichen Transformation

$$r_d = \frac{R_d R_b}{R_d + R_b + R_e}$$

$$r_b = \frac{R_d R_e}{R_d + R_b + R_e}$$

$$r_c = \frac{R_b R_e}{R_d + R_b + R_e}$$

umgeformt.

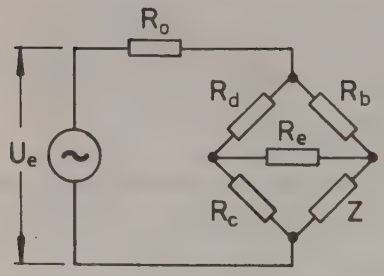


Abb.32a Dreiecksschaltung

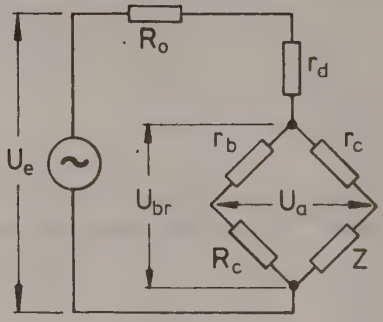


Abb.32b Sternschaltung

der Reflexionsfaktormeßbrücke

Mit dem Gesamtwiderstand R_g der Schaltung

$$R_g = R_o + r_d + R_{br}$$

und dem Widerstand der Brücke R_{br}

$$R_{br} = \frac{(r_b + R_c)(r_c + Z)}{r_b + R_c + r_c + Z}$$

und

$$U_{br} = U_e \frac{R_{br}}{R_g} \qquad (B.1)$$

folgt für die Ausgangsspannung U_a der Brücke

$$U_a = \left(\frac{Z}{r_c + Z} - \frac{R_c}{r_b + R_c}\right) U_{br} \qquad (B.2)$$

Wählt man

$$R_o = R_d = R_b = R_c = R_e = R \qquad (B.3)$$

dann folgt

$$r_d = r_b = r_c = R/3$$

Mit (B.1) bis (B.3) gilt

$$U_a = \frac{U_e}{8} \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{Z}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{Z}} \qquad (3.5)$$

B.1.2. Transformation der Resonatorimpedanz

Vernachlässigt man die Induktivität der Zuleitung, die den Resonator mit dem Anpaßnetzwerk verbindet (Abb.7), dann gilt

$$Z = \frac{Z_a(1 - \omega^2 L C_G) + i\omega L}{(1 - \omega^2 L C_B) + i\omega Z_a(C_B + C_G - \omega^2 L C_B C_G)} \qquad (B.4)$$

mit $C_G = C_P + C_k + C_o$, wobei C_k die Kapazität der Zuleitung ist. Für mindestens eine (ω_{no}) der Resonanzstellen ω_n des mechanischen Resonators, die innerhalb der Halbwertsbreite des Transducers liegen, kann

$$\text{Re } Z(\omega=\omega_{no}) = R$$

und (B.5)

$$\text{Im } Z(\omega=\omega_{no}) = 0$$

erreicht werden, und es ergibt sich wegen $U_a(\omega=\omega_{no}) = 0$ und $R_a = Z_a(\omega=\omega_{no})$

$$\frac{R_a}{R} = \frac{1 - \omega_{no}^2 L C_B}{1 - \omega_{no}^2 L C_G} \qquad (B.6)$$

Weit außerhalb der Resonanzstellen des mechanischen Resonators ist dagegen $|1/Z| \ll 1/R$ und es sollte sofern die Eingangsspannung U_e in diesem Frequenzbereich konstant ist, eine ebenfalls konstante Ausgangsspannung U_a zu beobachten sein

$$U_a \approx \frac{U_e}{8} \qquad (B.7)$$

Das sich im Experiment ergebende Bild für die Frequenzabhängigkeit der Ausgangsspannung (Abb.8) weicht jedoch von dem zu erwartenden Verhalten ab. Da die bei der Berechnung vernachlässigte Induktivität der Zuleitung (230 nH) vergleichbar mit der Induktivität der Spule des Anpaßnetzwerkes ist, treten Kopplungserscheinungen auf. Die Einhüllende der in Abb.8 in Abhängigkeit von der Frequenz gezeigten gleichgerichteten Ausgangsspannung der Brücke entspricht dem mittleren Teil der Bandfilterkurve, die bei überkritischer Kopplung zweier Resonanzkreise zu beobachten ist.

B.2. Funktionselemente des NAR-Spektrometers

Für das in Abb.9 gezeigte Spektrometer sind folgende Geräte verwendet worden:

Supraleitendes Spulensystem	:	Thor
Frequenzregelbarer Sender	:	Schomandl (Siemens) MS 200 M
Reflexionsfaktormeßbrücke	:	Siemens, F-Nr. S 45034 - R 273
Sweep-Generator	:	Wavetek, Mod. 162
Phasenschieber	:	Bruker B - P 4
Mischer/Phasendetektor	:	HP Mod. 10534 A
Schreiber	:	Siemens Kompensograph III

Verstärker:

Selektiver Leistungsverstärker	:	HP Mod. 203 B
Sweep/Modulationsverstärker	:	HP Mod. 467 A
Signalverstärker (41 MHz)	:	FTE SEVA Mod. 130471 n 78
Signalverstärker (21 MHz) :		
Detektionskreis	:	RHG Mod. B 501
Regelkreis	:	RHG Mod. GT 50 B
Lock In - Verstärker	:	PAR Mod. 124/117

LITERATURVERZEICHNIS

1) Übersichtsartikel

D.I. Bolef, in Physical Acoustics IVa, ed. W.P. Mason, Academic Press (1966)
D.I. Bolef, J.G. Miller, in Physical Acoustics VIII, ed. W.P. Mason, Academic Press (1971)
W. Burkersrode, Fortschritte der Physik 18, 479 (1970)

2) Monographie
A.R. Kessel, Akustische Kernresonanz, Akademie Verlag (1973)

3) J. Buttet, E.H. Gregory, P.K. Baily, Phys.Rev.Lett. 23, 1030 (1969)

4) R.G. Leisure, D.K. Hsu, B.A. Seiber, Phys.Rev.Lett. 26, 1326 (1973)

5) D.K. Hsu, R.G. Leisure, B.A. Seiber, Phys.Rev.B 11, 4106 (1975)

6) D.J. Barnes, Nature 200, 253 (1963)

7) A.A. Manuel, J. Buttet, Solid State Commun. 13, 289 (1973)

8) J. Buttet, E.H. Gregory, Phys.Lett. 33A, 265 (1970)

9) J. Buttet, Solid State Commun. 9, 1129 (1971)

10) J. Pellisson, J. Buttet, Phys.Rev.B 11, 48 (1975)

11) P.K. Baily, H.E. Bömmel, Bull.Am.Phys.Soc. 15, 603 (1970)

12) E. Fischer, V. Müller, G. Schanz, wird veröffentlicht

13) R.G. Leisure, D.K. Hsu, E.J. Ozimek, Solid State Commun. 17, 67 (1975)

14) B.A. Seiber, R.G. Leisure, D.K. Hsu, Phys.Rev.B 12, 4702 (1975)

15) A.A. Manuel, J. Buttet, Solid State Commun. 14, 747 (1974)

16) E. Fischer, V. Müller, G. Schanz, 2nd Spec.Coll.Ampère, Budapest (1975)

17) J. Buttet, K. Läuger, Solid State Commun. 13, 877 (1973)

18) J. Buttet, K. Läuger, Phys.Rev.B 9, 4643 (1974)

19) M.J. Reusche, E.J. Unterhorst, Phys.Lett. 51A, 275 (1975)

20) J. Buttet, J.Phys.F: Metal Phys. 3, 918 (1973)

21) J. Buttet, P.K. Baily, Phys.Rev.Lett. 24, 1220 (1970)

22) E.H. Gregory, H.E. Bömmel, Phys.Rev.Lett. 15, 401 (1965)

23) R.E. Smith, D.I. Bolef, Phys.Rev.Lett. 22, 183 (1969)

24) R.G. Leisure, D.K. Hsu, B.A. Seiber, Phys.Lett. 42A, 195 (1972)

25) R.K. Sundfors, T.H. Wang, D.I. Bolef, P.A. Fedders, D.G. Westlake, Phys.Rev.B 12, 26 (1975)

26) R.G. Leisure, D.K. Hsu, B.A. Seiber, J.Appl.Phys. 44, 3394 (1973)

27) D.G. Westlake, T.H. Wang, R.K. Sundfors, P.A. Fedders, D.I. Bolef, Phys.Stat.Sol.(a) 25, K35 (1974)

28) B. Ströbel, K. Läuger, H.E. Bömmel., Appl.Phys. 9, 39 (1976)

29) J.J. Quinn, S.C. Ying, Phys.Lett. 23, 61 (1966)

30) J.G. Miller, W.D. Smith, D.I. Bolef, R.K. Sundfors, Phys. Rev.B 3, 1547 (1971)

31) P.A. Fedders, Phys.Rev.B 7, 1739 (1973)

32) J. Buttet, Solid State Commun. 16, 397 (1975)

33) J.J. Niez, P. Averbuch, J.Phys.F: Metal Phys. 5, 1227 (1975)

34) D.I. Bolef, M. Menes, Phys.Rev. 114, 1441 (1959)

35) D.I. Bolef, R.K. Sundfors, Proc.IEEE 53, 1574 (1965)

36) P.A. Fedders, Phys.Rev.B 10, 4510 (1974)

37) P.A. Fedders, Phys.Rev.B 11, 1020 (1975)

38) V. Müller, J.Phys.E: Sci.Instr. 8, 127 (1975)

39) R.L. Melcher, D.I. Bolef, J.B. Merry, Rev.Sci.Instr. 39, 1613 (1968)

40) R.L. Melcher, D.I. Bolef, J.B. Merry, Rev.Sci.Instr. 39, 1618 (1968)

41) D.I. Bolef, J. de Klerk, R.B. Gosser, Rev.Sci.Instr. 33, 631 (1962)

42) V. Müller, Dissertation, FU Berlin (1973)

43) E.F. Taylor, N. Bloembergen, Phys.Rev. 113, 431 (1959)

44) R. Kubo, J.Phys.Soc.Japan 12, 570 (1957)

45) R. Kubo, K. Tomita, J.Phys.Soc.Japan 9, 888 (1954)

46) A.R. Kessel, Dissertation, Staatliche Universität Kasan (1962)

47) V. Müller, S. Wilking, Laborbericht 1/75, SFB 161 / D2, FU Berlin (1975)

48) G. Schanz, private Mitteilung

49) M. Menes, D.I. Bolef, J.Phys.Chem.Solids 19, 79 (1961)

50) R.K. Sundfors, Phys.Rev. 177, 1221 (1969)

51) A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)

52) R.E. Watson, A.C. Gossard, Y. Yafet, Phys.Rev. 140, A375 (1965)

53) W.D. Knight, Phys.Rev. 92, 539 (1953)

54) M. Pomerantz, T.P. Das, Phys.Rev. 119, 70 (1960)

55) R.A. Alpher, R.J. Rubin, J.Acoust.Soc.Am. 26, 425 (1954)

56) F. de Wette, Phys.Rev. 123, 103 (1961)

57) F. de Wette, G.E. Schachner, Phys.Rev. 137, A92 (1965)

58) R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann, P. Raghavan, Phys.Rev.Lett. 34, 1280 (1975)

59) N.C. Mohapatra, C.M. Singal, T.P. Das, Phys.Rev.Lett. 31, 530 (1973)

60) N.C. Mohapatra, C.M. Singal, T.P. Das, P. Jena, Phys.Rev.Lett. 29, 456 (1972)

61) K.W. Lodge, C.A. Scholl, J.Phys.F: Metal Phys. 4, 2073 (1974)

62) R.J. Harrison, P.L. Sagalyn, Phys.Rev. 128, 1630 (1962)

63) W. Ludwig, Festkörperphysik, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main (1970)

64) M.H. Cohen, F. Reif, Solid State Physics 5, 321, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press (1957)

65) D. Ploumbidis, Dissertation, FU Berlin (1976)

66) V. Müller, private Mitteilung

67) D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag (1964)

68) D.I. Bolef, J. de Klerk, J.Appl.Phys. 33, 2311 (1962)

69) A. Narath, D.W. Alderman, Phys.Rev. 143, 328 (1966)

70) J.M. Pendlebury, D.B. Ring, J.Phys.B: Atom.Molec.Phys. 5, 386 (1972)

71) J. Kaufmann, Z.Physik 182, 217 (1964)

72) J. Kaufmann, J. Kronenbitter, A. Schwenk, Z.Physik A 274, 87 (1975)

73) S. Büttgenbach, M. Herschel, G. Meisel, E. Schrödel, W. Witte, W.J. Childs, Z.Physik 266, 271 (1974)

73a) note added in proof in 73)

74) R. Karcher, Dissertation, FU Berlin

75) W.R. Cox, D.J. Hayes, F.R. Brotzen, Phys.Rev.B 7, 3580 (1973)

76) F.D. Feiock, W.R. Johnson, Phys.Rev. 187, 39 (1969)

77) W.L. Mc Millan, Phys.Rev. 167, 331 (1968)

78) N. Bloembergen, Nuclear Magnetic Relaxation, 118-123, W.A. Benjamin, Inc. (1961)

79) W.G. Proctor, F.C. Yu, Phys.Rev. 81, 20 (1951)

80) Y. Obata, J.Phys.Soc.Japan 19, 2348 (1964)

81) F.R. Peterson, H.A. Shugart, Phys.Rev. 125, 284 (1962)

82) R.M. Sternheimer, Phys.Rev. 84, 244 (1951)

83) A. Dworaczek, private Mitteilung

84) D. Liberman, J.T. Waber, D.T. Cromer, Phys.Rev. 137, A27 (1965)

85) A.J. Freeman, R.E. Watson, Treatise of Magnetism II, ed. H. Suhl and G.T. Rado, Academic Press (1965)

86) C.H. Townes, Handbuch der Physik 38, 1, Springer Verlag (1958)

LEBENSLAUF

23. 9. 1944	geboren in Glogau/Schlesien, als erster Sohn des Grafikers Hans Fischer und seiner Ehefrau Gerda, geb. Hädrich
1950 - 1956	Besuch der 12. Grundschule in Berlin-Steglitz
1956 - 1964	Besuch der 6. Oberschule wissenschaftlichen Zweiges in Berlin-Steglitz
1964	Aufnahme des Studiums der Physik an der Freien Universität Berlin
1967	Vordiplom an der Freien Universität Berlin
1968	Beginn der Diplomarbeit in der Fachgruppe für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin, mit dem Thema: Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
1970	Hauptdiplom an der Freien Universität Berlin
1971	Beginn der vorliegenden Dissertation am III. Physikalischen Institut der FU Berlin (jetzt Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE I B))

Im Juni 1973 heiratete ich Thekla Schwarz

23. 9. 1944 geboren in Ulogen/Schlesien, als erstes Kind
des Ursulines Hans Fischer und seiner Ehefrau
Gerda, geb. Hedrich

1950 – 1958 Besuch der 12. Grundschule in Berlin-Steglitz

1958 – 1964 Besuch der 5. Oberschule wissenschaftlichen
Zweiges in Berlin-Steglitz

1964 Aufnahme des Studiums der Physik an der
Freien Universität Berlin

1967 Vordiplom an der Freien Universität Berlin

1968 Beginn der Diplomarbeit in der Tieftemp-
für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in
Berlin, mit dem Thema: Untersuchungen zur
Amplitudenabhängigkeit der Hysteresebeleb-
ung in Metallen bei 10 kHz

1970 Hauptdiplom an der Freien Universität Berlin

1971 Beginn der vorliegenden Dissertation an
III. Physikalischen Institut der TU Berlin
(Jetzt Institut für Atom- und Festkörper-
physik (WE 1 a))

Im Juni 1973 bestand ich Thesis Schwarz